



## **Recuperação parcial da água de lavagem dos filtros utilizados no tratamento da água de piscinas de uso público**

**GIL MANUEL NEVES OLIVEIRA DIAS**

Novembro de 2012

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Orientação:





## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer à Engenheira Margarida Ribeiro e à Engenheira Teresa Sena Esteves, por todo o apoio prestado durante a realização deste estudo.

Ao Engenheiro Vitorino Beleza e ao Sr. Antunes, pela ajuda prestada na recolha das amostras.

À Porto Lazer, pela autorização em serem recolhidas amostras numa piscina municipal do Porto.

Às Engenheiras Marília e Magda e ao Engenheiro Tomás, por toda a ajuda fornecida no Laboratório de Tecnologia do ISEP.

Ao Centro de Estudos de Águas, em especial à Engenheira Rosária Santos, e a Raquel Maia, bolsista do CIETI.

Ao GRAQ, pela disponibilidade demonstrada para utilização dos equipamentos para determinação dos THM, em especial à Engenheira Manuela Correia.

Um agradecimento especial ao Engenheiro António Crispim Ribeiro, pela receção e apoio durante todo o Mestrado em Engenharia Química. Não posso também deixar de agradecer ao Engenheiro Gilberto Pinto pelo apoio prestado durante estes dois anos.

Aos meus pais, à minha irmã e à minha namorada, o meu sincero obrigado pelo apoio incondicional.

A todos os meus amigos, em especial, Edgar Peredo, Fernando Pires, Rui Pereira e António Pedro, pela ajuda e disponibilidade durante o tempo do Mestrado.



## RESUMO

A lavagem dos filtros utilizados na clarificação da água de piscinas públicas é um processo extremamente importante na manutenção da qualidade da água, necessária para o bem-estar dos utilizadores. No entanto, este processo representa um custo significativo, uma vez que, para além da água necessária para a lavagem, que é geralmente água da própria piscina, a água de reposição encontra-se a uma temperatura inferior à água da piscina, o que implica custos energéticos para o aquecimento da mesma. O consumo de água para lavagem dos filtros situa-se normalmente na ordem dos 1,5% da água tratada, podendo mesmo chegar aos 3%.

Tendo como base alguns estudos já efetuados na área de tratamento de águas de piscinas, este trabalho tem como objetivo o reaproveitamento parcial da água de lavagem desses mesmos filtros, utilizando para isso o processo de separação por osmose inversa, efetuando uma caracterização química e física exaustiva das amostras antes, durante e após o processo de separação.

Dos ensaios efetuados com caracterização completa das amostras, os resultados obtidos bastante satisfatórios, atingindo-se grandes reduções da quantidade de contaminantes presentes na água de lavagem dos filtros. Todos os parâmetros físico-químicos analisados encontram-se dentro dos limites especificados na legislação em vigor, nomeadamente o carbono orgânico dissolvido, a condutividade, os cloretos e os trihalometanos, permitindo a reutilização do permeado obtido na separação por osmose inversa, com uma taxa de recuperação de água de 64,3%. A taxa de rejeição de sais foi de 95,9 e 93,4% para o sódio, 70,4 e 82,7% para os trihalometanos e >96,9 e >90,1% para os cloretos, para o primeiro e segundo ensaio final apresentado, respetivamente.

Efetuuou-se ainda um estudo aproximado relativamente à economização de água de reabastecimento e ao consumo de energia para aquecimento da mesma, estimando-se uma redução de 1737 €/ano no gasto com o consumo de água da rede pública e uma redução de 55 kWh no consumo de energia, considerando uma piscina semiolímpica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Desinfecção, águas de piscinas, trihalometanos, osmose inversa, membrana



## **ABSTRACT**

The washing of the filters used in the clarification of public swimming pools is an extremely important process for assuring an appropriate water quality, essential for the well being of bathers. However, it represents a significant cost, given that the water used for washing the filters is generally from the swimming pool itself. In addition, the reposition water is normally at a lower temperature than the pool water, which means that it must be heated, representing higher energy costs. The water consumption for the filter cleaning is about 1,5% of the treated water, although this value can reach 3%.

Having a wide variety of studies published in the swimming pool water treatment subject as a background, this project has the purpose of partially reusing the filter backwash water from treated swimming pool water. With this purpose, a reverse osmosis process was chosen, and the samples were exhaustively analyzed before, during, and after the separation process.

From the experiments made with complete characterization of the samples, the results obtained were very satisfactory, with a large reduction of the contaminants concentration, and taking the analyzed physical and chemical parameters to values under the regulated specifications, in particular the dissolved organic carbon, conductivity, chlorides and trihalomethanes, with a recovery rate of 64,3%. The salt rejection rate was 95,9 and 93,4% for sodium, 70,4 and 82,7% for trihalomethanes and >96,9 and >90,1% for chlorides, for the first and second final experiments presented, respectively.

An approximate study regarding the water and energy consumption reduction was also made, anticipating an economy of 1737 €/year in public water consumption costs and a 55 kWh saving in energy consumption, taking in consideration a semi-olympic swimming pool.

**KEYWORDS:** Disinfection, swimming pool water, trihalomethanes, reverse osmosis, membrane





## Índice geral

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Conceitos gerais sobre piscinas .....	1
1.2. Tratamento da água de piscinas .....	2
1.3. Coagulação/Floculação .....	2
1.4. Filtração .....	3
1.5. Neutralização da água de piscinas .....	7
1.6. Desinfecção da água de piscinas .....	9
1.7. Valores indicativos da ARS Norte para os parâmetros físico-químicos em piscinas .....	11
1.8. Subprodutos da desinfecção e riscos associados .....	12
1.9. Processo de separação por membranas .....	17
1.9.1. Osmose .....	23
1.9.2. Osmose inversa .....	25
1.9.3. Cálculo da taxa de recuperação/rejeição de sais e de balanços materiais .....	28
<b>2. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>31</b>
<b>3. UNIDADE DE TRATAMENTO POR OSMOSE INVERSA .....</b>	<b>33</b>
3.1. Membrana utilizada no processo de separação por osmose inversa .....	38
3.2. Operação da unidade .....	39
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>41</b>
4.1. Ensaio preliminares .....	41
4.2. Considerações importantes a retirar dos ensaios preliminares .....	41
4.3. Procedimento de amostragem e operação da instalação de osmose inversa .....	42
4.4. Determinação dos parâmetros avaliados nas várias correntes amostradas no processo de separação por osmose inversa .....	44
4.4.1. Medição do pH .....	44
4.4.2. Determinação do cloro livre e cloro total .....	44
4.4.3. Medição da condutividade .....	45
4.4.4. Determinação do teor de sódio .....	45
4.4.5. Determinação do CT/CI/COT/AT .....	45
4.4.6. Determinação do teor de sólidos suspensos .....	47
4.4.7. Eliminação do cloro da água recolhida na lavagem dos filtros .....	47

4.4.8. Determinação dos THM .....	49
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>

## **Índice de figuras**

Figura 1.1 - Esquema de funcionamento de um filtro de areia [4].....	5
Figura 1.2 - Esquema de funcionamento de um filtro de diatomite [4] .....	6
Figura 1.3 - Esquema de funcionamento de um filtro de cartucho[4] .....	7
Figura 1.4 - Tratamento convencional de águas de piscinas por floculação - filtração - cloração [1].....	11
Figura 1.5 - Teor de TOX, COD e THM numa piscina pública em função do número de banhistas [1].....	13
Figura 1.6 - Esquema de funcionamento da filtração por membrana [14].....	19
Figura 1.7 - Formação de depósitos na superfície da membrana [16] .....	22
Figura 1.8 – Desenvolvimento de um gradiente de pressão osmótica através de uma membrana semipermeável [17] .....	24
Figura 1.9 - Princípio de funcionamento da osmose inversa [18].....	26
Figura 1.10 - Efeito da polarização por concentração num processo de osmose inversa [15] .....	27
Figura 1.11 – Diagrama básico do processo de separação por membranas [20] .....	29
Figura 3.1 - Parte frontal da unidade piloto de separação por membranas [18].....	34
Figura 3.2 - Parte traseira da unidade piloto de separação por membranas [18].....	35
Figura 3.3 - Esquema da unidade piloto [23] .....	37
Figura 3.4 - Caracterização do sistema membrana/solução utilizado [23] .....	38
Figura 4.1 - Esquema de operação da separação por osmose inversa utilizando reciclagem do concentrado .....	43
Figura 4.2 - Esquema de operação da separação por osmose inversa não utilizando reciclagem do rejeitado .....	44
Figura 5.1 – Resultados obtidos para a análise de pH das amostras .....	55
Figura 5.2 – Resultados obtidos para a análise de condutividade das amostras .....	56
Figura 5.3 - Resultados obtidos para a determinação do sódio .....	58
Figura 5.4 - Resultados obtidos para os THM em ambos os ensaios .....	59
Figura 5.5 – Resultados obtidos para a determinação de cloretos nas amostras .....	60



## Índice de tabelas

Tabela 5.1 - Quadro resumo da identificação das amostras caracterizadas .....	52
Tabela 5.2 - Resultados da caracterização das amostras obtidas no primeiro ensaio do processo de recuperação da água de lavagem dos filtros (eliminação do cloro livre com carvão ativado).....	53
Tabela 5.3 - Resultados da caracterização das amostras obtidas no segundo ensaio do processo de recuperação da água de lavagem dos filtros (eliminação do cloro livre com tiosulfato de sódio) .....	54
Tabela 5.4 - Cálculo das taxas de recuperação/rejeição de sais .....	61
Tabela 5.5 - Comparação entre os valores orientativos e os resultados obtidos para as amostras A1 e C3.....	62



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARS	Administração Regional de Saúde
AT	Azoto total
CI	Carbono inorgânico
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
PAC	Cloreto de polialumínio
SPD	Subprodutos de desinfecção
THM	Trihalometanos
TOX	Halogénios orgânicos totais





## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{AF}$	Concentração de soluto na alimentação
$C_{AP}$	Concentração de soluto no permeado
$C_{AR}$	Concentração de soluto no rejeitado
$L$	Espessura da membrana
$N_i$	Fluxo do componente i através da membrana
$P_i$	Permeabilidade do componente i
$\bar{P}_i$	Permeância do componente i
$Q_A$	Caudal de alimentação
$Q_P$	Caudal de permeado
$Q_R$	Caudal de rejeitado
$R$	Rejeição
$TRS$	Taxa de rejeição de sais/contaminantes
$V_F$	Volume de alimentação (L)
$V_P$	Volume de permeado (L)
$Y$	Taxa de recuperação
$\Delta\Phi$	Força diretriz através da membrana
Da	Unidade de massa, Dalton



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Conceitos gerais sobre piscinas

A natação é uma atividade física largamente praticada pelo Homem, tanto por lazer como pelos benefícios que este exercício físico proporciona à saúde. Podem ser encontradas piscinas de diversos tipos e tamanhos em espaços públicos e privados, hotéis e SPAS. Nos Estados Unidos, mais de 368 milhões de pessoas visitam piscinas públicas todos os anos. Na Alemanha, este número situa-se nos 250-300 milhões, o que origina uma média de 3 visitas anuais a piscinas por pessoa. No Reino Unido, um terço das crianças e aproximadamente 36% dos adultos com idade superior a 15 anos, frequentam piscinas pelo menos uma vez por semana, sendo que 55% das crianças com idades entre os 5 e os 9 anos as utilizam pelo menos uma vez por mês. Nos Estados Unidos, existem cerca de 250,000 piscinas de uso público e aproximadamente 10,000,000 de piscinas residenciais. Na Europa, os locais que apresentam o maior número de piscinas são a França (773,000), a Alemanha (625,000), o Reino Unido (155,000) e a Itália (94,000) [1].

A prática da natação pode trazer benefícios à saúde, sendo destinada a pessoas de todas as idades e capacidades físicas, apresentando também algumas vantagens relativamente às atividades físicas praticadas no solo [2]. De modo a conservar os aspetos positivos das atividades aquáticas, inúmeros investigadores e entidades reguladoras têm atuado de modo a garantir a qualidade da água, higiénica e quimicamente. A Organização Mundial de Saúde identificou alguns dos potenciais riscos associados à utilização da água para lazer, incluindo infeções causadas por micróbios associados às fezes, como vírus e bactérias, bem como protozoários, como a *Giardia* e *Cryptosporidium*, que são resistentes ao cloro e a outros desinfetantes utilizados em piscinas [1].

Uma desinfecção suficiente com o mínimo de subprodutos, é um dos principais objetivos no que diz respeito a piscinas. Isto é, prevenir doenças associadas ao uso da água para recreio e minimizar os impactos que os subprodutos de desinfecção possam ter na saúde dos utilizadores.

A água das piscinas é um meio dinâmico que se altera com o número e comportamento dos banhistas, atividades dos nadadores, e com os contaminantes trazidos para a piscina na pele e no vestuário dos mesmos. A água tem então de ser submetida a uma desinfecção adequada, dada esta gama de contaminações, bem como ao mesmo tempo permitir a utilização por parte de uma grande variedade de pessoas: crianças, mulheres grávidas,

idosos, pessoas com sistemas imunitários debilitados, atletas olímpicos, etc. É portanto um desafio atingir um nível de desinfecção adequado que satisfaça todos estes requisitos [1].

### 1.2. Tratamento da água de piscinas

As piscinas de uso público apresentam diferenças significativas relativamente às piscinas particulares. As piscinas públicas possuem um grupo mais diverso de utilizadores, um número bastante mais elevado, e maior responsabilidade para o cumprimento dos requisitos de tratamento e qualidade da água, comparativamente às piscinas particulares, que estão sob a responsabilidade apenas do seu proprietário. Apesar do número de piscinas particulares, bem como dos seus utilizadores, poder ultrapassar o número de piscinas públicas, apenas estas últimas são monitorizadas para controlo de substâncias infecciosas ou danos toxicológicos [1].

Na Alemanha, as piscinas públicas assentam principalmente no esquema de tratamento, operação e controlo descritos na norma DIN 19643. Esta norma pode no entanto servir como bom exemplo para o tratamento de águas de piscinas na maior parte da Europa Ocidental, América do Norte e Austrália. Após a passagem da água da piscina pelo primeiro elemento na sua clarificação, os filtros de cabelos, ou pré-filtros, onde são removidos cabelos e os sólidos mais grosseiros [3], os primeiros tratamentos contra microrganismos e substâncias químicas descritas na norma DIN 19643 são a floculação/coagulação e a filtração, podendo ser acompanhadas pela adsorção em carvão ativado e/ou oxidação a partir de ozono, de modo a melhor controlar os níveis de subprodutos de desinfecção (SPD), principalmente os trihalometanos (THM). A floculação permite eliminar grande parte das partículas, e é por isso recomendada para aumentar a eficácia na remoção dos oócitos da *Cryptosporidium* e da *Giardia*, a partir de tanques de filtração convencionais [1].

### 1.3. Coagulação/Floculação

Algumas partículas em suspensão na água da piscina, para além de insolúveis em água, são de dimensão bastante reduzida, o que dificulta a sua separação. Por este motivo, a sua agregação, para permitir removê-las, é essencial. A este processo de agregação dá-se o nome de coagulação/floculação, podendo ser efetuada de dois modos:

- As espécies coagulantes juntam-se por adsorção às partículas em suspensão, provocando depois a sua aproximação e o seu choque agregativo;
- As partículas são incluídas em precipitados de hidróxidos ou de carbonatos metálicos.

Para o processo de adsorção são normalmente utilizados polímeros, ou adicionados (como polímeros sintéticos ou sílica ativada), ou gerados no próprio sistema (como polímeros extra celulares) a partir de substâncias existentes no mesmo, do qual é exemplo o tratamento biológico de águas residuais. A coagulação, no caso da cal, pode ser conseguida pelo processo de precipitação de carbonato de cálcio,  $CaCO_3$ , enquanto que a pH mais elevado é utilizado hidróxido de magnésio,  $Mg(OH)_2$ . A precipitação de hidróxidos de alumínio (III) e ferro (III) é também utilizada na clarificação de águas de piscinas, uma vez que permite a inclusão das partículas coloidais nestes precipitados [3].

#### 1.4. Filtração

A filtração é o processo mais importante na clarificação da água de uma piscina. Caso a filtração não seja adequada, a água pode apresentar-se turva, mais rica em microrganismos, provocando um aumento no consumo de desinfetante, podendo apresentar riscos para os utilizadores da piscina. A filtração é um processo em que a água passa através de um meio poroso e permeável no qual as partículas são retidas. Os meios filtrantes tradicionais como a areia, a antracite, e a diatomite provocam a retenção mecânica das partículas e a adsorção de matéria coloidal. À medida que as partículas vão ficando retidas no meio filtrante, as perdas de carga vão aumentar, ou alternativamente, o caudal de água filtrada diminui.

Os fatores que afetam a velocidade de colmatação de um filtro são a concentração de sólidos em suspensão, a carga hidráulica do filtro (caudal de água a filtrar por unidade de área transversal do filtro) e a porosidade e granulometria do meio filtrante. A sua colmatação surge sempre a partir da superfície de entrada da água e penetra aos poucos nas camadas mais profundas. Posteriormente, esta colmatação vai-se deslocando para a zona de saída, podendo eventualmente atingi-la [3].

Os filtros de cabelos, ou pré-filtros, são sempre colocados antes das bombas de circulação e a sua função é remover da água as partículas com dimensões superiores as 2 mm, protegendo os impulsores das bombas, a tubagem e os filtros. Um pré-filtro é constituído por um recipiente cilíndrico no qual se introduz um cesto perfurado com forma apropriada, sendo posteriormente fechado por meio de uma tampa de abertura fácil. A água

## 1. INTRODUÇÃO

entra no cesto, sai através da parede perfurada e as partículas de tamanho superior à dos orifícios ficam retidas [3].

Relativamente à filtração principal (figura 1.1), a areia é o material filtrante mais utilizado, embora nos casos de filtração de água quente ou com pH elevado a antracite seja preferível. A antracite permite períodos entre lavagens mais longos, maiores velocidades de filtração e menor consumo de água de lavagem. A água filtrada através de uma camada dupla de areia e antracite é, quase sempre, de melhor qualidade que a obtida com um leito de areia. Existem ainda outros materiais filtrantes, como o garnet, para aplicações específicas.

A lavagem destes filtros é efetuada por introdução de água em contracorrente, provocando uma expansão do volume do leito, durante cerca de 10 a 15 minutos, ou, então, até que a água de lavagem saia límpida. Devem ser usadas velocidades de 30-36 m/h para areia de 0,4-0,5 mm, e 24-30 m/h para antracite de 0,7 a 0,8 mm, para ser conseguida uma boa fluidização e remoção da sujidade. Na prática, o caudal de lavagem deve ser ajustado, uma vez que as mudanças de temperatura provocam variações na viscosidade e na massa volúmica da água, existindo assim expansões distintas. Deste modo, evitam-se perdas de material filtrante [3].

Nos casos em que a lavagem com água não é suficiente, deve-se introduzir no processo ar comprimido a 0,3-0,35 bar, ou ainda jatos de água nas camadas superiores do leito filtrante. O auxílio com ar é mais simples, sendo os consumos da ordem dos 20 a 60 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup>. Assim reduz-se o consumo de água de lavagem, que normalmente situa-se nos 1,5% da água tratada, podendo mesmo chegar aos 3%.

A frequência das lavagens depende da colmatção do filtro, que é uma consequência direta da frequência de utilização da piscina, embora numa piscina pública se aconselhe a lavagem no mínimo uma vez por dia [3].

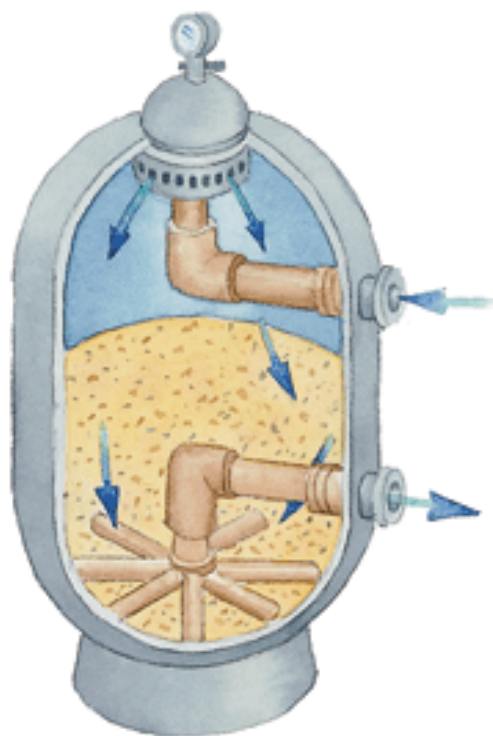


Figura 1.1 - Esquema de funcionamento de um filtro de areia [4]

Outro tipo de filtro utilizado é o filtro de diatomite. A diatomite é resultante da fossilização de algas unicelulares marinhas de parede siliciosa. Neste tipo de filtros, a água da piscina passa por elementos extremamente finos e de forma tortuosa, cujos poros representam cerca de 80% da massa filtrante. Uma camada de diatomite permite reter partículas da ordem dos 3 a 5  $\mu\text{m}$ , uma granulometria bastante inferior à capacidade de retenção dos filtros de areia, que fixam apenas as partículas de dimensões superiores a 15  $\mu\text{m}$ . A maior parte dos microrganismos também é retida nos filtros de diatomite. Como a qualidade da filtração tão elevada torna-se por vezes, desnecessária a utilização do processo de coagulação. A experiência mostra que uma camada de 5 mm de diatomite retém mais de 99% das impurezas sólidas presentes na água. No entanto, em Portugal os filtros de diatomite não são aceites em piscinas públicas.

Um filtro de diatomite (figura 1.2) consiste num recipiente que contém grelhas de suporte (placas retangulares ou cilíndricas perfuradas) envolvidas por uma tela de fibras sintéticas. Sobre esta tela formar-se-á a torta (ou camada) de diatomite, introduzindo no recipiente uma suspensão de diatomite que é retida quando a água atravessa a tela, formando uma torta com espessura mínima de 2 mm. Esta operação dura entre 5 e 10 minutos. Quando o caudal de água se situa abaixo de um valor mínimo definido, significa que o filtro está



## 1. INTRODUÇÃO

colmatado, sendo necessária a lavagem da tela e substituição da diatomite, o que é conseguido fazendo passar água em sentido contrário, arrastando a diatomite e a sujeira para o esgoto [3].

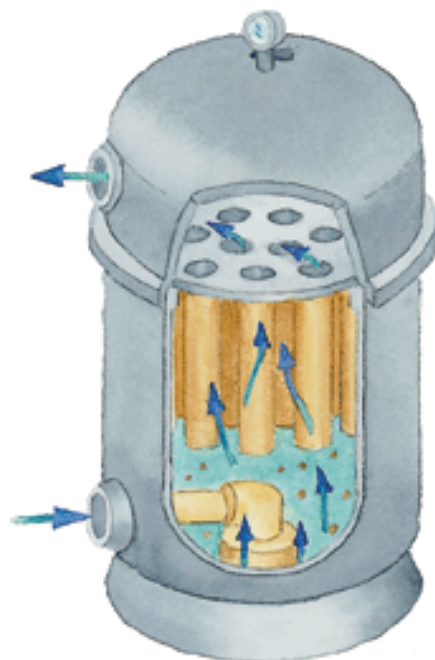


Figura 1.2 - Esquema de funcionamento de um filtro de diatomite [4]

Os filtros de diatomite são no entanto o tipo de filtros mais dispendiosos [1].

Como descrito anteriormente, o processo de floculação não é geralmente utilizado em piscinas públicas a não ser na Alemanha. Deste modo, a filtração é frequentemente feita através de filtros de cartucho (figura 1.3), que proporcionam água de boa qualidade, são de fácil manutenção e são relativamente baratos [1]. Este tipo de filtração apresenta geralmente três ou quatro filtros, ou cartuchos, feitos de papel ou de poliéster, possuindo um entrançado estreito. As partículas são retidas no material, sendo necessária a sua limpeza ao fim de algum tempo, normalmente fazendo apenas uma passagem em água limpa utilizando uma mangueira. Caso não seja suficiente, pode ser necessário mergulhar os filtros em detergente, enxaguando convenientemente [4].

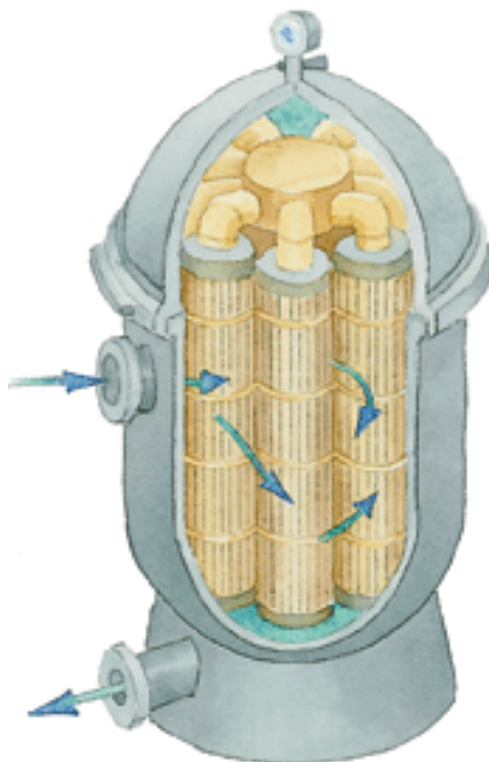


Figura 1.3 - Esquema de funcionamento de um filtro de cartucho[4]

### 1.5. Neutralização da água de piscinas

A água da piscina deve ter um pH entre 6,9 e 8,0, uma vez que o pH do líquido do globo ocular é 7,4. Assim, o intervalo ótimo de pH corresponde a valores entre 7,4 e 7,6. Quando o pH da água da piscina se encontra fora deste intervalo torna-se necessário fazer a sua correção por adição de um ácido, quando o pH for elevado, ou de uma base, quando o pH for baixo. Este procedimento chama-se neutralização da água da piscina.

Nas condições de funcionamento de uma piscina, a base predominante é o bicarbonato (ou hidrogenocarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ ). O isocianurato é usado como fixador de cloro, e é também uma base fraca, o que contribui para o valor da alcalinidade da água, definida como a quantidade de ácido forte, expressa em unidades adequadas, consumido para neutralizar as bases presentes numa determinada amostra de água. O bicarbonato produz anidrido carbônico ( $\text{CO}_2$ ) quando reage com um ácido. Por outro lado, fazendo reagir o bicarbonato com uma base, forma-se carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), podendo então ocorrer a precipitação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), principalmente quando a dureza da água é elevada, o que

## 1. INTRODUÇÃO

provoca a turvação da água e suja o circuito de tratamento da mesma, sendo uma das consequências mais graves a formação de incrustações nos permutadores de calor, o que diminui a sua eficiência. A dureza de uma água é, essencialmente, a soma das concentrações de cálcio e magnésio.

Para reduzir o pH da água de uma piscina, podem ser usados produtos como:

- Bissulfato de sódio,  $NaHSO_4$ ;
- Ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ ;
- Ácido clorídrico,  $HCl$ ;
- Anidrido carbónico,  $CO_2$ ;
- Cloro elementar,  $Cl_2$

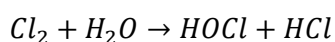
O aumento de pH pode ser conseguido a partir da adição de um dos seguintes produtos:

- Carbonato de sódio ou de potássio;
- Hidróxido de sódio ou de potássio;
- Cal apagada

Um procedimento simples e eficaz no controlo do pH de uma piscina pode ser conseguido utilizando um controlador automático. De um modo geral, o pH da água de uma piscina depende dos produtos utilizados no tratamento, bem como do pH e da alcalinidade da água de compensação. Isto é, mantendo-se a qualidade da água e a natureza dos produtos usados no tratamento, a tendência de variação do pH será sempre a mesma, ou seja, ou para subir, ou para descer. Assim, fixando o intervalo de controlo, a bomba doseadora é ativada pelo controlador para a adição de um ácido sempre que o pH atinja o limite superior, desligando-a sempre que atinja o limite inferior. Caso a tendência seja a oposta, o controlador ligará a bomba doseadora da base sempre que se atinja o limite inferior, desligando-a quando é alcançado o valor mais alto [3].

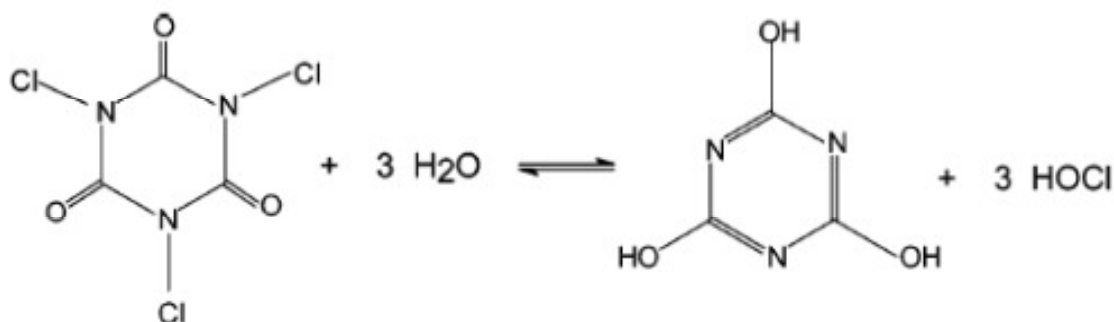
## 1.6. Desinfecção da água de piscinas

A desinfecção é a segunda barreira contra microrganismos. De acordo com a norma DIN 19643, o desinfetante utilizado deve ser capaz de eliminar o microrganismo indicador, *Pseudomonas aeruginosa*, numa percentagem de 99,99%, em 30 segundos. Este procedimento é normalmente conseguido utilizando para o efeito produtos químicos à base de cloro. O hipoclorito de sódio ou cloro gasoso são bastante utilizados em piscinas públicas de grandes dimensões, reagindo com a água, originando o ácido hipocloroso de acordo com a equação:



De modo a atingir uma capacidade de desinfecção suficiente, na Alemanha, segundo a norma DIN 19643, a concentração de cloro livre deve ser mantida entre 0,3-0,6 mg/L de  $Cl_2$  na água de piscinas e entre 0,7-1,0 mg/L de  $Cl_2$  em SPAS (numa gama de valores de pH entre 6,5 e 7,6). Nos Estados Unidos, Reino Unido e Austrália, são recomendadas concentrações entre 1-3 mg/L de  $Cl_2$ . Já em Portugal, a legislação indica um teor em cloro livre de 0,5-1,2 para valores de pH entre 6,9 e 7,4, e um teor de 1,0 a 2,0 para valores de pH entre 7,5 e 8,0 [5]. Embora existam algumas alternativas aos produtos à base de cloro para a desinfecção de piscinas, não são no entanto permitidas na Alemanha. Nos Estados Unidos, por exemplo, desinfetantes alternativos têm obrigatoriamente de demonstrar uma eficiência na desinfecção equivalente à demonstrada pelo ácido hipocloroso [1].

O cloro estabilizado (geralmente tricloro-S-triazinatriona em pastilha) é bastante utilizado para a desinfecção de piscinas particulares, em que uma mole de tricloro-S-triazinatriona reage com 3 moles de água para formar 1 mole de ácido cianúrico e 3 moles de ácido hipocloroso (o desinfetante ativo), de acordo com a equação:



Alguns desinfetantes alternativos incluem os de bromo, ozono, cobre e sais de prata. No entanto, estes não são largamente utilizados e não é espectável que substituam os desinfetantes à base de cloro nos próximos anos [1].

As piscinas geralmente implicam uma recirculação constante da água a uma temperatura elevada e uma acumulação de carbono orgânico e azoto provenientes dos nadadores, bem como exposição da água à luz solar. A matéria que o banhista transporta para a piscina consiste numa variedade de substâncias como fluidos corporais, partículas da pele, cabelos, microrganismos, produtos de cosmética e outros produtos de higiene pessoal. Consequentemente, estas substâncias não são removidas eficientemente da água pelo processo de tratamento convencional e a quantidade presente na água das piscinas pode aumentar [1].

De um modo geral, a operação de floculação/filtração para remover partículas e microrganismos permanece constante, independentemente do número de banhistas, do grau de contaminação orgânica ou de outros parâmetros químicos relacionados com a água. No entanto, este tratamento padrão pode não ser o mais adequado para piscinas com uma carga elevada de banhistas e para a consequente contaminação orgânica encontrada na água das piscinas [1].

Na figura 1.4, encontra-se representado o esquema convencional de tratamento de águas em piscinas por floculação – filtração – cloração. Por PAC, entenda-se cloreto de polialumínio.

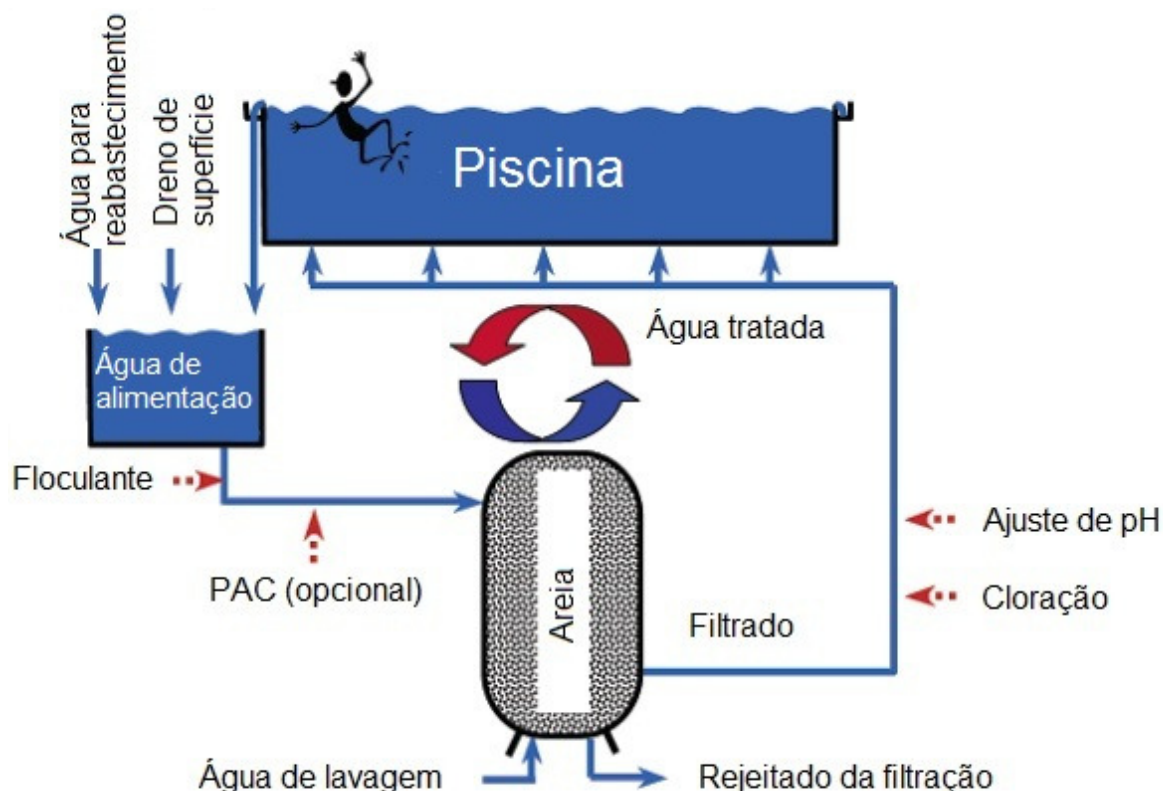


Figura 1.4 - Tratamento convencional de águas de piscinas por flocculação - filtração - cloração [1]

### 1.7. Valores indicativos da ARS Norte para os parâmetros físico-químicos em piscinas

A Administração Regional de Saúde do Norte, I.P. (ARS Norte), define as orientações na tabela 1.1 para a execução do programa de vigilância sanitária de piscinas, relativamente aos parâmetros físico-químicos de piscinas de água doce do Tipo 1 (piscina de “uso público” onde a prática da natação e as atividades de animação aquática correlacionadas constituem o objetivo e as funções principais oferecidas):

## 1. INTRODUÇÃO

Tabela 1.1 - Parâmetros físico-químicos em piscinas de água doce (ARS Norte)[5]

Parâmetros físico-químicos	Valores indicativos	Periodicidade
Cloro total (mg/L Cl <sub>2</sub> )	1,0 – 2,5	Mensal
Cloro combinado (mg/L Cl <sub>2</sub> )	≤ 0,5	
Cloro livre (mg/L Cl <sub>2</sub> )	0,5 – 1,2 (6,9 < pH ≤ 7,4) 1,0 – 2,0 (7,5 < pH ≤ 8,0)	
Ácido cianúrico (mg/L C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) (a)	≤ 75	
Bromo total (mg/L Br <sub>2</sub> ) (b)	2,0 – 4,0	
Cobre (mg/L Cu) (c)	2	
Turvação (UNT)	0,5 – 4,0	
pH (Escala Sorênsen 25°C)	6,9 – 8,0	
Condutividade (µS/cm 20°C)	1500	
Cloretos (mg/L Cl <sup>-</sup> )	500	
Oxidabilidade ou COT (mg/L O <sub>2</sub> ou mg/L C)	6	
Temperatura da água (piscinas cobertas) (°C)	≤ 30	
Trihalometanos totais (µg/L)	100	Trimestral

(a) Pesquisar apenas no caso de serem utilizados produtos de cloro estabilizado na desinfecção da água

(b) Pesquisar apenas no caso de ser utilizado bromo na desinfecção da água

(c) Pesquisar apenas no caso de ser utilizado cobre na desinfecção da água

### 1.8. Subprodutos da desinfecção e riscos associados

Os produtos químicos à base de cloro utilizados para o tratamento de águas de piscinas são os preferíveis, uma vez que a reação desejada ocorre rapidamente e apresentam grande capacidade de desinfecção a longo prazo. Contudo, devido ao seu grande potencial de oxidação, o cloro reage com a matéria orgânica e inorgânica trazida para a água pelos banhistas e pela água da rede para reposição de perdas. Estas reações provocam um aumento na quantidade de cloro necessária e na formação de subprodutos de desinfecção, incluindo trihalometanos, cloraminas, nitrosaminas e outras substâncias com propriedades irritantes, ou mesmo tóxicas e mutagénicas [6].

Na figura 1.5 são apresentados os resultados de um estudo [1] realizado numa piscina de uso público exterior na Alemanha, com tratamento por coagulação/floculação seguido de filtração, onde é possível observar a acumulação de carbono orgânico dissolvido (COD), e a formação de halogénios orgânicos totais (TOX), bem como de trihalometanos (THM), na água da piscina durante uma semana. De referir ainda que segundo este estudo as concentrações máximas medidas foram de 3,4 mg/L para o COD, 329 µg/L para o TOX e 125 µg/L para os THM.

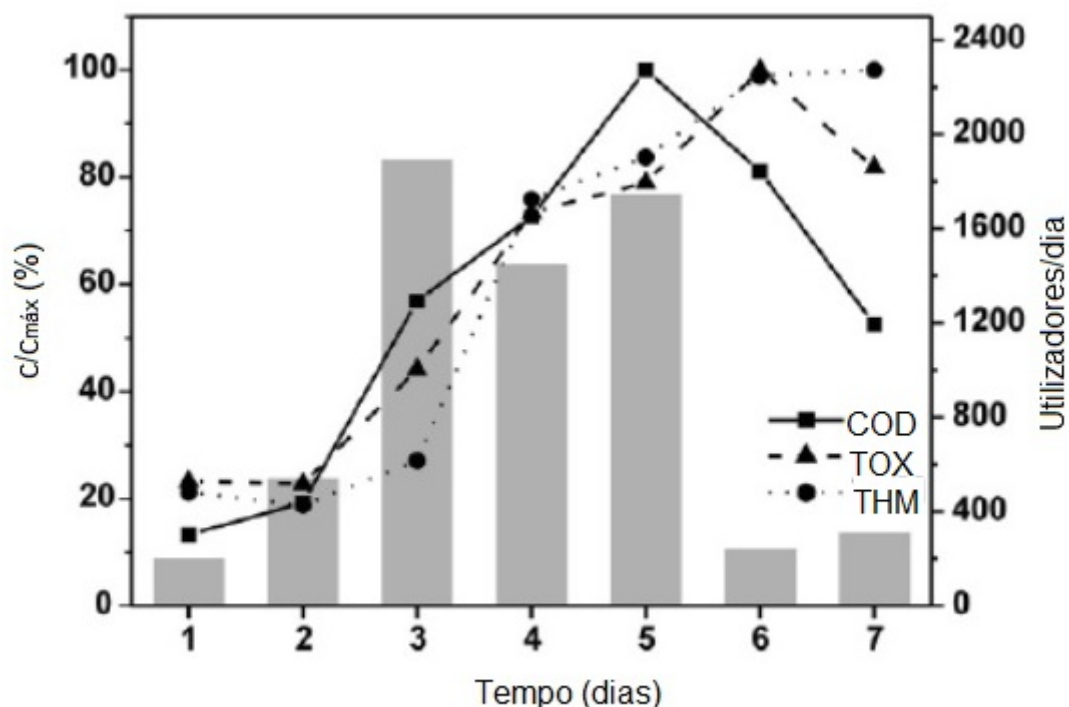


Figura 1.5 - Teor de TOX, COD e THM numa piscina pública em função do número de banhistas [1]

É importante referir que nos dias 1 e 2 a temperatura ambiente foi baixa, traduzindo-se num número de visitantes reduzido (colunas cinzentas). O aumento da temperatura ambiente provoca um aumento significativo do número de visitantes (dias 3, 4 e 5). Neste mesmo estudo é possível verificar que existe um aumento do valor de carbono orgânico dissolvido quando o número de visitantes aumenta. Ao mesmo tempo, o aumento dos valores de halogénios orgânicos totais e de trihalometanos ocorre 24 e 48 horas mais tarde, respetivamente. Estes resultados podem ser interpretados de dois modos. Primeiro, não existe uma eliminação eficiente da carga orgânica que os banhistas transportam para a piscina por parte do sistema de tratamento. Em segundo lugar, uma piscina pode ser considerada com uma espécie de “reator de subprodutos de desinfecção”, onde a contínua



## 1. INTRODUÇÃO

recepção de substâncias antropogénicas e o contínuo doseamento de cloro reativo em cada ciclo de tratamento resulta numa remoção parcial do COD e na contínua formação de SPD. [1]

As razões para o aumento de TOX e de THM em águas de piscinas estão mais relacionadas com o número de ciclos de tratamento necessários para uma cloração eficiente do que com as diferentes cinéticas de formação destes compostos. Em geral, a matéria orgânica é sujeita a uma cloração exaustiva, e ao fim de alguns ciclos de tratamento já não se verifica formação de TOX na água de piscinas (por exemplo no início do dia) sem a introdução de nova matéria orgânica. Além disso, parte da matéria orgânica acumulada no filtro de areia existente nos tratamentos convencionais pode contribuir para a formação de SPD [1].

Foi evidenciado numa experiência piloto [7] que a eliminação do COD é obtida por oxidação com cloro. Este estudo sugeriu que o tratamento de águas de piscinas convencional requer um período de recuperação durante o qual não há introdução de matéria orgânica na piscina, para uma clarificação eficiente.

As excreções humanas são essencialmente compostas por urina, suor, saliva e células corporais, para além de outros produtos que também são deixados na água, como loções. Mais especificamente, a urina e o suor contêm amónia, ureia, vários aminoácidos, ácido cítrico, ácido úrico, e cloreto de sódio, sendo todos estes compostos, entre outros, libertados na água. É estimado que por cada visita à piscina, um nadador liberte em média 50 mL de urina e 200 mL de suor. Estas excreções acumulam-se continuamente nas piscinas com o tempo [8].

Um estudo efetuado em vinte e três piscinas interiores nos Estados Unidos mostrou que a concentração de carbono orgânico total (COT) varia entre 3,0 e 23,6 mg/L, com uma média de 7,1 mg/L, que é significativamente mais elevada que os níveis de COT nas águas de enchimento das piscinas [9]. Em oito piscinas interiores de Londres, o COD aumentou significativamente com o número de banhistas, elevando-se de 3,3 para 12,9 mg/L [10].

As novas tecnologias de tratamento para águas de piscinas devem possuir características que permitam adaptar o tratamento às constantes alterações de quantidade de matéria orgânica introduzida na piscina (alterações do número de banhistas), de modo a cumprir os seguintes requisitos:

- Remoção de partículas e microrganismos
- Remoção ou minimização de matéria orgânica e SPD de baixo peso molecular
- Desinfecção eficiente com a mínima formação de SPD

Como alternativa ao tratamento tradicional de floculação e filtração com areia e diatomite, tem sido apontada a separação por membranas. Este processo permite reduzir o COD com maior eficácia e não apresenta tanto desperdício (maiores percentagens de recuperação de água) comparativamente à suspensão/filtração [1, 11]. As membranas construídas com corte de baixos pesos moleculares (10000-40000 Da) conseguem eliminar até 60% do COD. Comparando com a filtração por areia, as membranas de ultrafiltração apresentam uma maior eficiência na remoção de partículas e microrganismos, o que se traduz num menor consumo de cloro.

No entanto, a remoção eficiente do COD e do TOX requer uma filtração com corte a pesos moleculares bastante mais baixos. Foi verificado que os SPD não voláteis e de mais baixo peso molecular contêm a maior parte dos compostos genotóxicos presentes nas águas de piscinas [1].

Os trihalometanos (clorados e bromados) são a classe de SPD mais bem conhecida e mais investigada, desde a sua descoberta por Rook em 1974 [1]. Os primeiros registos de THM em águas de piscinas datam de 1980. Em 1993, os THM foram designados como indicadores da formação de SPD em águas de piscinas. No entanto, o seu controlo pode muitas vezes não fornecer informação acerca de outros SPD, uma vez que, por exemplo, um pH baixo na água das piscinas pode reduzir a formação de THM mas pode causar aumentos significativos na formação de ácidos haloacéticos [1].

Todos os quatro trihalometanos (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) foram já estudados, comprovando-se que causam cancro em animais utilizados em estudos laboratoriais, sendo que os seus níveis na água de consumo nos Estados Unidos não devem ultrapassar os 80 µg/L. Os níveis de THM em piscinas situam-se entre 4-400 µg/L, podendo ser transmitidos para o banhista de diversos modos, estimando-se que 80% seja por absorção dérmica. Deste modo, os estudos atuais levam a crer que a exposição a THM pode ser mais significativa em piscinas que na água para consumo. Por outro lado, a tricloroamina,  $NCl_3$ , que é frequentemente identificada como responsável pelo odor a cloro em piscinas, é um subproduto de desinfecção resultante da presença de muitos compostos orgânicos nas piscinas, incluindo a ureia, creatinina, arginina e histidina [12].

Embora existam algumas dúvidas relativamente à relação da tricloroamina com o problema da asma em crianças, existe literatura que evidencia que o  $NCl_3$  é irritante para vários tecidos humanos. Este composto é irritante das vias respiratórias em ratos, e mais recentemente, estudos indicam que contribui para a irritação respiratória e ocular aguda em

## 1. INTRODUÇÃO

nadadores salvadores e outros funcionários de piscinas, bem como de nadadores de competição [12].

Para além dos SPD clorados, existem outros compostos que têm vindo a apresentar algumas preocupações a nível toxicológico, nomeadamente os bromados e iodados, e as halocetonas, que são irritantes para os olhos, pele e membranas mucosas, assim como as cloraminas.

Os trihalometanos podem ser encontrados no sangue, plasma e ar expirado de nadadores, e até de não nadadores dentro das instalações de uma piscina. A inalação e a exposição dérmica são meios importantes de exposição a SPD voláteis em piscinas, sendo a ingestão accidental de água um fator de menor relevo. Os estudos epidemiológicos efetuados com mais impacto a nível da saúde humana, relativamente aos efeitos provocados por nadar em piscinas tratadas com cloro, são ao nível das funções respiratórias e da asma. Nadar em águas de piscinas cloradas tem vindo a ser associado a um aumento da permeabilidade do epitélio pulmonar, aumentando o risco de desenvolver asma e problemas respiratórios em crianças. Vários estudos relacionam também os SPD com infeções das vias respiratórias e auditivas, bem como com problemas ao nível do sistema urinário, existindo ainda uma alargada investigação ao nível da capacidade mutagénica e carcinogénica de SPD, nomeadamente os THM [1].

Existem outros estudos epidemiológicos que evidenciam que o consumo contínuo e a longo prazo de água clorada e a exposição aos THM em níveis encontrados atualmente em água potável em vários países industrializados, está associado ao aumento do risco de cancro da bexiga. Um estudo alargado sobre cancro de bexiga em Espanha foi o primeiro a examinar a exposição a THM através da ingestão de água e através de inalação e absorção dérmica durante o banho e a prática de natação em piscinas. Os indivíduos sujeitos a níveis de THM  $>49 \mu\text{g/L}$  apresentaram o dobro da probabilidade de desenvolverem cancro de bexiga, relativamente aos indivíduos sujeitos a níveis  $<8 \mu\text{g/L}$ . Por outro lado, os riscos associados a tarefas que causam alta exposição via inalação e exposição dérmica foram superiores aos apresentados às tarefas das quais resultou a ingestão. Ainda no mesmo estudo, foi determinado que nos indivíduos que frequentaram piscinas o risco foi superior [13].

Ao contrário da água potável, em que a matéria orgânica presente aquando da colheita representa o substrato para a formação de SPD, a água de piscinas possui fontes adicionais de compostos que podem servir de precursores aos SPD. Estes compostos incluem produtos químicos utilizados em protetores solares, substâncias do corpo humano (transpiração, urina, muco, partículas da pele, cabelos, etc.), folhas de árvores circundantes

(no caso de piscinas exteriores), algas e outros seres vivos, bem como qualquer matéria orgânica natural presente na água original. Esta carga orgânica levada pelo banhista representa uma complicação adicional relativamente à desinfecção e segurança toxicológica da água de piscinas.

A identificação dos SPD constitui o primeiro passo para melhorar o conhecimento da composição química e propriedades toxicológicas da água de piscinas. Neste campo, a cromatografia gasosa (GC)/espetrometria de massa (MS), a cromatografia líquida (LC)/MS, e a espetrometria de massas (MS/MS), têm sido muito úteis, por vezes em combinação com reações de derivatização de diferentes grupos funcionais [1].

Deste modo, é de extrema importância o desenvolvimento de medidas que controlem a formação de SPD nas águas de piscinas, que deverão incluir a redução da quantidade de matéria orgânica que é transportada para a piscina pelo banhista e o melhoramento da tecnologia de tratamento da água. A matéria orgânica pode ser significativamente reduzida com o comportamento dos nadadores. Por exemplo, a utilização do chuveiro adequadamente e a higiene antes de entrar na água reduz consideravelmente a quantidade de matéria orgânica que o nadador transporta para a água da piscina e consequentemente a formação de SPD [1].

### **1.9. Processo de separação por membranas**

A utilização de membranas como processo de separação é já empregue há mais de 100 anos. No entanto, a sua aplicação em larga escala apenas começou a apresentar alguma importância nos últimos 50 anos [14].

Em meados dos anos 40 foram usados fluorocarbonos porosos para separar dois isótopos de hexafluoreto de urânio. Mais tarde, em meados dos anos 60, foi utilizado pela primeira vez o processo de osmose inversa a partir de uma membrana de acetato de celulose, para dessalinizar água do mar, produzindo água potável. Na mesma década surgiram membranas de ultrafiltração comerciais, e em 1979, a empresa Monsanto Chemical Company desenvolveu uma membrana de polisulfona, com o objetivo de separar determinadas misturas de gases. Por outro lado, no final dos anos 80, começou a ser utilizada a preevaporação para a desidratação do álcool etílico [14].

As vantagens da utilização de membranas como técnica de separação são as seguintes:

- Larga gama de tamanhos de partículas que são suscetíveis de serem separadas por este processo;

## 1. INTRODUÇÃO

- Não ocorre geralmente mudança de fase, o que torna o consumo de energia baixo, consistindo essencialmente no consumo dos compressores ou bombas necessários para provocar uma diferença de pressões;
- Mínima utilização de equipamentos auxiliares;
- Seletividades bastante elevadas;
- Grande leque de tipos de membranas à disposição, o que permite controlar a seletividade

Por outro lado, o processo de separação por membranas apresenta as seguintes desvantagens:

- A separação dificilmente conduz à obtenção de dois produtos puros, ou seja, uma das correntes efluentes de um produto encontra-se contaminada com o outro num grau elevado;
- É dificilmente realizada em andares, o que implica que a membrana tenha necessariamente uma seletividade elevada;
- A membrana pode apresentar incompatibilidade química com um ou mais componentes da solução a tratar;
- A temperatura de operação não pode ser muito elevada;
- Com o tempo de utilização podem-se acumular depósitos, ou “fouling”, nas membranas, o que poderá impedir o seu correto funcionamento, ficando inutilizável. É no entanto exigível um tratamento prévio para eliminar substâncias que possam depositar na membrana [15].

Numa perspetiva futura, a substituição de alguns métodos de separação comuns por operações de separação utilizando membranas tem o potencial de economizar grandes quantidades de energia. No entanto, esta tecnologia necessita ainda de avanços significativos, nomeadamente a produção de elementos livres de defeitos, com grande capacidade de fluxos de massa e tempos de vida útil longos, sendo também necessário melhorar alguns aspetos ao nível do custo, tamanho e área superficial por unidade de volume [14].

Num processo de separação por membranas, uma alimentação que consiste numa mistura de dois ou mais componentes é parcialmente separada através de uma membrana semipermeável, através da qual uma ou mais espécies se movem com maior ou menor velocidade. A figura 1.6 ilustra o processo geral de separação utilizando membranas semipermeáveis:

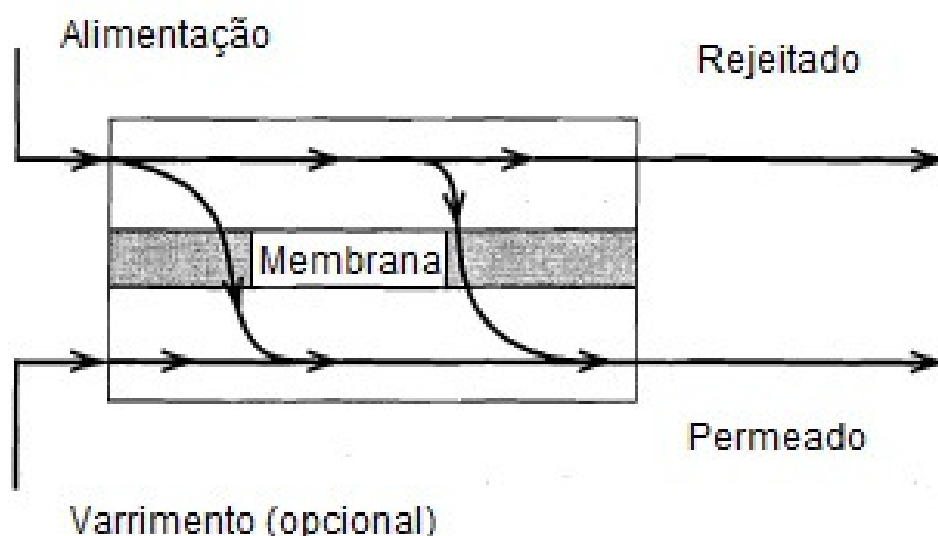


Figura 1.6 - Esquema de funcionamento da filtração por membrana [14]

O varrimento opcional consiste num líquido ou gás, usado para ajudar a remover o permeado.

Em separações que utilizam membranas, os dois produtos são geralmente imiscíveis e o agente responsável pela separação é uma barreira semipermeável, sendo que esta separação é por vezes difícil de atingir [14].

Praticamente todas as membranas comercialmente disponíveis são fabricadas a partir de polímeros naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais englobam a borracha, celulose e lã. Relativamente aos polímeros sintéticos, uma grande variedade tem sido produzida desde 1930, a partir da polimerização de monómeros por condensação ou adição, ou ainda pela copolimerização de dois monómeros diferentes. O polímero resultante pode apresentar uma cadeia linear longa, como o polietileno, cadeia ramificada, como o polibutadieno, uma cadeia tridimensional altamente reticulada, como o fenolformaldeído, ou moderadamente reticulada como o IIR (isobutylene isoprene rubber).

Os polímeros de cadeia linear têm tendência a amolecer com o aumento de temperatura, e apresentam a desvantagem de serem por vezes solúveis em alguns solventes orgânicos, denominando-se termoplásticos. Pelo contrário, polímeros altamente reticulados não sofrem amolecimento significativo com o aumento da temperatura e são praticamente insolúveis em solventes orgânicos, sendo designados por termofixos.

## 1. INTRODUÇÃO

Geralmente, na aplicação de polímeros em membranas, há um especial interesse em classificá-los de acordo com a sua estrutura molecular: A baixas temperaturas (normalmente até 100°C), os polímeros são classificados como vítreos, caso possuam um aspeto brilhante, semelhante ao vidro (sem estrutura cristalina), ou cristalinos, caso o polímero se apresente brilhante, duro e rígido, com estrutura cristalina. O primeiro tipo de polímeros apresenta um ponto, designado por temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em que a sua consistência deixa de ser firme e passa a ter um comportamento semelhante à borracha, enquanto o segundo tipo apresenta uma temperatura de fusão,  $T_f$  a partir da qual o composto passa para o estado líquido (no entanto um polímero termofixo nunca derrete) [14].

Na prática, muitos polímeros apresentam regiões tanto cristalinas como amorfas, ou seja, um grau de cristalinidade entre 5 a 90%, o que torna possível que alguns apresentem tanto  $T_g$  como  $T_f$ . Estes conceitos são extremamente importantes na escolha da membrana uma vez que polímeros vítreos podem operar tanto abaixo como acima da  $T_g$ , enquanto que polímeros cristalinos apenas podem operar abaixo da  $T_f$  [14].

De modo a ser eficaz na separação de uma mistura de componentes, uma membrana polimérica deve possuir uma elevada permeância, bem como uma elevada razão de permeância para as duas espécies a separar [14]. A permeância para uma dada espécie que atravessa uma membrana de uma determinada espessura é definida como a razão entre a permeabilidade [massa.comprimento/(tempo.força)] e a espessura da membrana.

Por outro lado, o fluxo de um componente  $i$  através da membrana semipermeável pode ser calculado pela expressão 1.1:

$$N_i = \frac{P_i}{L} \Delta\Phi \quad (1.1)$$

Onde,

$N_i$  = fluxo do componente  $i$  através da membrana, massa/(tempo.área)

$P_i$  = Permeabilidade do componente  $i$ , massa.comprimento/(tempo.força)

$L$  = espessura da membrana (comprimento)

$\Delta\Phi$  = força directriz através da membrana [15]

Deste modo, o valor da permeância,  $\bar{P}_i$ , é obtido de acordo com a equação 1.2:

$$\bar{P}_i = \frac{P_i}{L} \quad (1.2)$$

Em separações por membrana em fase líquida, geralmente define-se como rejeição o parâmetro que define a capacidade de uma membrana reter o soluto e permear o solvente, sendo calculada pela expressão 1.3:

$$R = 100 \times 1 \times \frac{C_{AP}}{C_{AF}} \quad (1.3)$$

Onde,

$R$  = Rejeição (%)

$C_{AP}$  = Concentração de soluto no permeado

$C_{AF}$  = Concentração de soluto na alimentação[15]

Como referido nas desvantagens da utilização de membranas como processo de separação, um dos principais problemas relacionados com a utilização de membranas como técnica de separação prende-se com a formação de depósitos (“fouling”) no revestimento da superfície da membrana, provocando a obstrução dos poros por substâncias gelatinosas, o que cria uma barreira que impede a passagem das espécies a permear. Na figura 1.7, é possível observar este fenómeno.



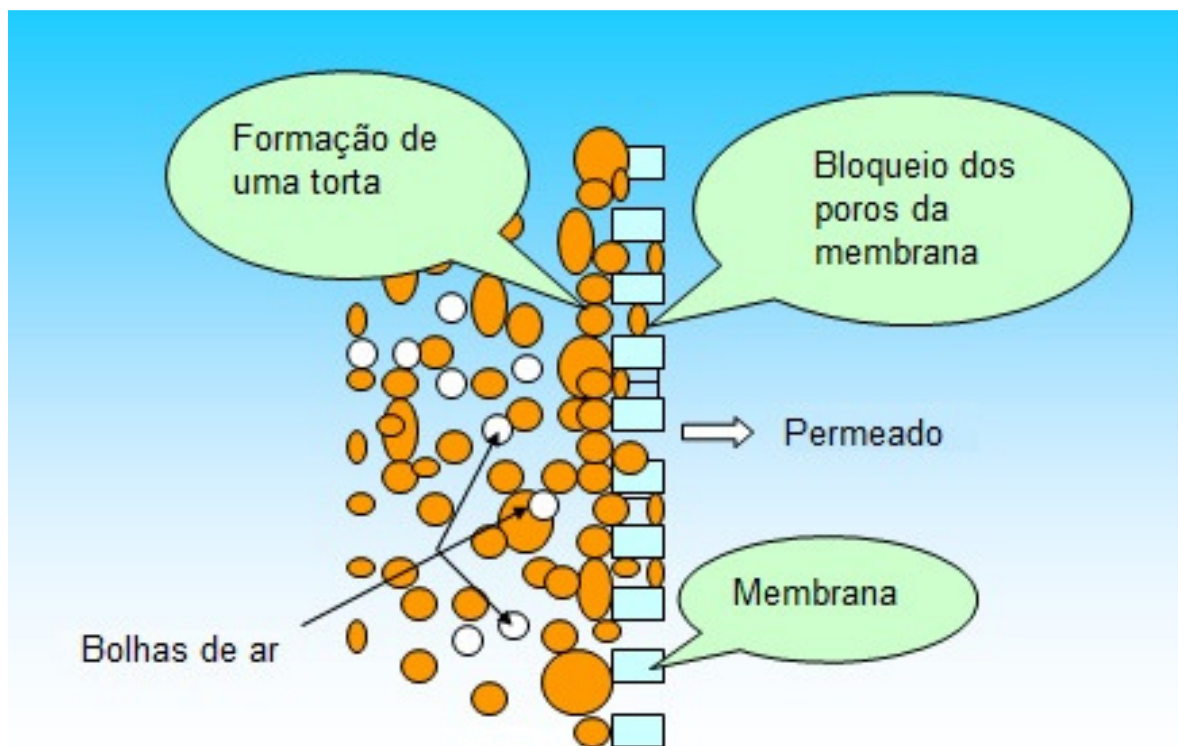


Figura 1.7 - Formação de depósitos na superfície da membrana [16]

Este fenómeno acontece em separações em que a membrana é permeável a moléculas de um composto A, mas é relativamente impermeável a moléculas de um composto B, sendo mais frequente nos processos de osmose inversa e de ultrafiltração, agravando-se para fluxos elevados de A [14]. As moléculas de B, podem entrar com a alimentação na forma de partículas sólidas, gelatinosas ou ainda dissolvidas, sendo na maior parte dos casos espécies de elevado peso molecular que são arrastadas pelo fluxo de líquido para a superfície da membrana, local onde se depositam [15].

Existem determinados procedimentos e cuidados que se devem seguir de modo a evitar ou minimizar a deposição de partículas na superfície da membrana, nomeadamente:

- Diminuir a concentração das partículas e substâncias gelatinosas na corrente de alimentação efetuando uma filtração prévia;
- Escolher o tipo de membrana mais adequado ao processo;
- Operar com um fluxo da corrente de alimentação o mais elevado possível;

- Utilizar um ciclo de limpeza, desligando alternadamente do ciclo de serviço alguns módulos do sistema, para entrarem em ciclo de limpeza. Por outro lado, pode-se criar um fluxo em contra corrente através da membrana do lado do permeado para o lado da alimentação.

A formação de depósitos origina um outro fenómeno, denominado por polarização por concentração. Este é criado devido à diminuição do fluxo através da membrana devido ao aumento de concentração dos componentes não permeáveis, ou menos permeáveis, na corrente de alimentação junto da membrana. Para além disso, como a concentração das espécies que apresentam velocidades de permeação mais baixas aumenta, aumenta também a sua permeação, o que afeta a seletividade da membrana [15]. Para reduzir este efeito, podem-se utilizar também velocidades de fluxo elevadas.

O efeito de polarização por concentração não pode geralmente ser desprezado em processos de separação por membranas que envolvam líquidos, tal como a diálise, osmose inversa ou preevaporação [15].

### **1.9.1. Osmose**

A osmose é um processo responsável pela regulação de diversas funções biológicas em plantas e animais. Por exemplo, é devido à pressão osmótica que a água atinge a extremidade das folhas nas plantas, permitindo também que a planta se mantenha em posição vertical, sendo este processo também a causa pela qual os humanos não podem sobreviver bebendo água do mar [17].

J.H. van't Hoff evidenciou em 1896 que, tal como a lei aplicada a gases, a pressão osmótica está relacionada com a temperatura e com a concentração de uma solução, tendo este conhecimento permitido traçar o caminho para perceber os processos biológicos que dependem da osmose, bem como criar determinadas condições para reverter o processo, conhecido como osmose inversa. De entre as suas várias aplicações, destaca-se a dessalinização da água do mar. A importância deste estudo foi tal que o Prémio Nobel da Química inaugural foi atribuído a van't Hoff pelo seu trabalho nesta área [17].

A osmose consiste no fluxo espontâneo de água de uma solução diluída para uma solução mais concentrada, estando estas separadas por uma membrana adequada, que permite a passagem de água mas não a passagem de soluto, denominando-se por isso membranas semipermeáveis. Durante a osmose, a água, ao mover-se da solução menos concentrada para a mais concentrada, aumenta portanto a concentração da primeira, diminuindo a concentração da segunda. A tendência para a água se mover através da

## 1. INTRODUÇÃO

membrana é expressa pela pressão osmótica, com símbolo  $\pi$ , uma vez que é semelhante ao fluxo de água causado por um diferencial de pressão. A pressão osmótica pode ser calculada a partir da concentração do soluto dissolvido, utilizando a equação de van't Hoff (equação 1.4):

$$\pi = iMRT \quad (1.4)$$

Em que  $\pi$  é a pressão osmótica da solução em kPa, R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura absoluta em K, M é a molaridade dos sais dissolvidos na solução e i é o fator de van't Hoff. Este é introduzido para corrigir desvios ao comportamento ideal de soluções, uma vez que as moléculas de soluto ocupam um volume finito, existindo também atração mútua entre elas, como são exemplo as forças van der Waals [17].

O desenvolvimento de um diferencial de pressão osmótica pode ser efetuado como indica a figura 1.8. Uma solução de um sal diluída, com uma pressão osmótica  $\pi_1$ , é posta em contacto com uma solução do mesmo sal concentrada, de pressão osmótica  $\pi_2$ , através de uma membrana semipermeável. Esta membrana, tal como explicado anteriormente, permite a passagem de água mas não do sal [17].

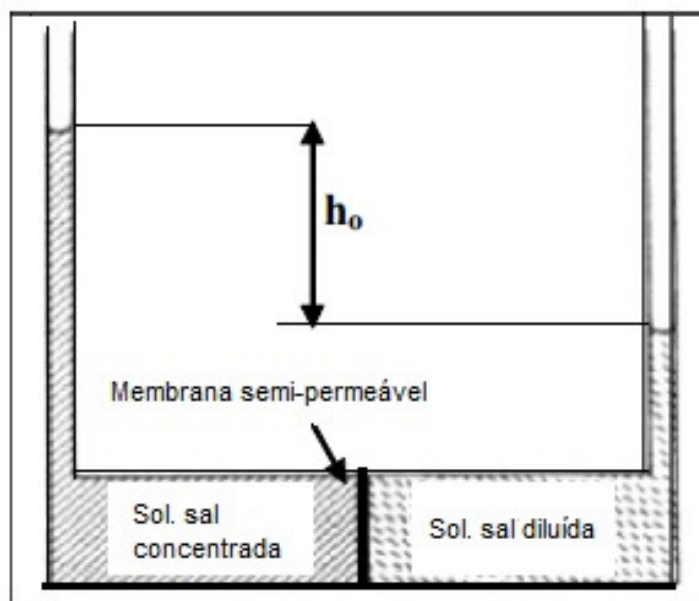


Figura 1.8 – Desenvolvimento de um gradiente de pressão osmótica através de uma membrana semipermeável [17]

Na figura 1.8,  $h_0$  representa o diferencial de pressão que é criado entre os dois compartimentos, devido à diferença de concentração entre as soluções. Esta diferença de pressão osmótica entre os dois compartimentos, representada por  $\Delta\pi = \pi_2 - \pi_1$ , é eliminada pelo fluxo de água (fluxo osmótico) da solução diluída para a solução concentrada, até que a concentração de sal em ambos os compartimentos seja igual.

É possível definir a eficiência osmótica da membrana semipermeável, representada por  $\omega$ , como a capacidade que a membrana possui para reter o soluto e permitir o fluxo de água. Se  $\omega = 1$ , apenas água atravessa a membrana, ficando o soluto retido na mesma. Se  $\omega = 0$ , a membrana não tem qualquer influência no deslocamento das moléculas do sal, e este atravessa-a sem qualquer retenção.

Por exemplo, tendo como base a figura 1.8, se assumirmos que o lado da solução concentrada possui água do mar com uma salinidade de 35,000 mg/L e a solução diluída contém apenas água destilada, a concentração em NaCl da água do mar é de aproximadamente 0,6M, que corresponde a uma pressão osmótica de 2975 kPa (o fator de van't Hoff,  $i$ , para o sal de cloreto de sódio é dois), à temperatura de 298,15K. Como a pressão osmótica do lado da água destilada é zero, pois a molaridade é também zero, se a membrana que separa os dois compartimentos possuir uma eficiência  $\omega = 1$ , gera-se um diferencial de pressão osmótica de 2975 kPa.

### 1.9.2. Osmose inversa

Tendo como base o exemplo já apresentado, se, ao contrário do processo de osmose, a água for forçada a fluir de uma zona com uma elevada concentração de sal, através de uma membrana semipermeável, para uma zona com uma baixa concentração de soluto, aplicando uma pressão superior ao diferencial de pressão osmótica, o processo é precisamente o inverso da osmose convencional, pelo que é definido como osmose inversa, ou osmose reversa.

Para este processo são utilizadas membranas com uma matriz polimérica densa, onde ocorre a maior parte da separação. Aliás, na maior parte dos casos, as membranas são concebidas de tal forma que apenas permitem a passagem de água através da densa camada da membrana, retendo os iões dos sais.

Como será de prever, este processo necessita que seja aplicada uma elevada pressão do lado da membrana em que a concentração de soluto é mais elevada, geralmente entre 2 a 17 bar para água fresca ou salobra, e entre 40 a 70 bar para água do mar, uma vez que

## 1. INTRODUÇÃO

esta apresenta uma pressão osmótica natural de 30 bar que tem de ser ultrapassada para o processo de osmose inversa ser atingido.

Na figura 1.9, podemos verificar de uma forma simplificada o princípio de funcionamento da osmose inversa.

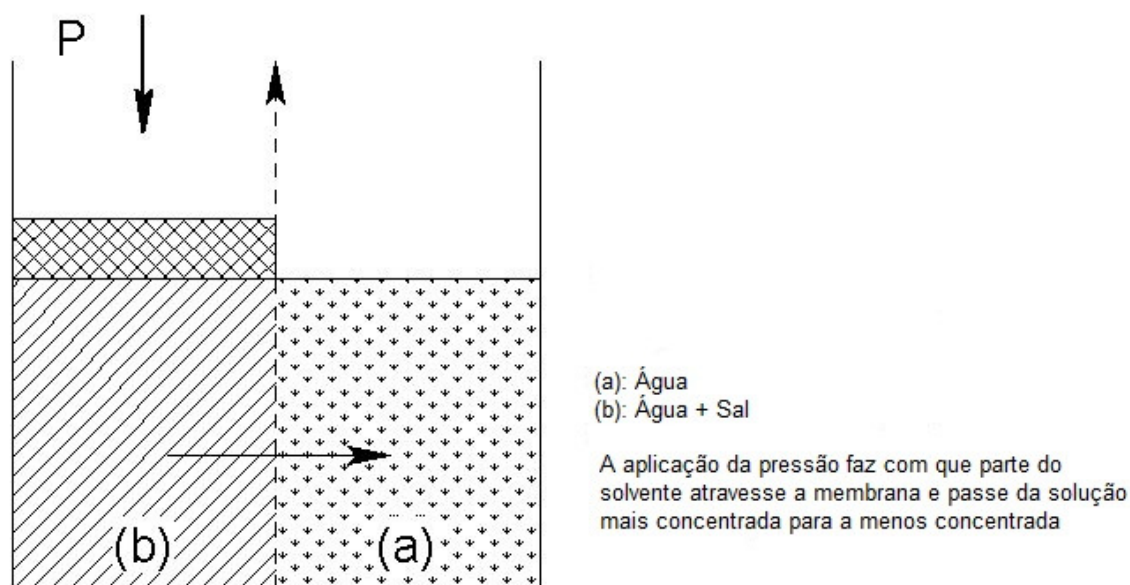


Figura 1.9 - Princípio de funcionamento da osmose inversa [18]

A osmose inversa apresenta hoje em dia diversas aplicações, sendo a dessalinização da água do mar para obtenção de água pura o processo pelo qual a osmose inversa é mais conhecida. No entanto, ela é também utilizada para obter água pura natural para áreas como a medicina, processos industriais e outras aplicações de limpeza. Por exemplo, na produção de água mineral engarrafada, a água passa por um sistema de osmose inversa de modo a remover poluentes e microrganismos. Outros casos de aplicação incluem a purificação de água da chuva recolhida pelos drenos de esgotos, por exemplo na cidade de Los Angeles, sendo posteriormente usada como água canalizada em períodos em que esta é escassa.

Por outro lado, o processo de osmose inversa para produzir água livre de sais faz com que se obtenha um rejeitado que contém os sais removidos da água de alimentação ao processo, ou seja, possui um elevado teor de sais (o rejeitado pode representar um volume de 50 a 70%, dependendo da concentração da água que pretendemos tratar). Deste modo, a eliminação da água do rejeitado e dos sais que contém constitui um desafio ambiental [17].

As membranas utilizadas no processo de osmose inversa são densas, do tipo compostas assimétricas, os módulos são em espiral e de fibra oca [15]. A força diretriz é portanto baseada na pressão osmótica, e o fluxo de solvente é dado pela expressão (1.5):

$$N_s = \frac{P_s}{L} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1.5)$$

Em que  $\Delta P$  é o gradiente de pressão hidráulica e  $\Delta \pi$  o gradiente de pressão osmótica através da membrana.

Neste processo, o efeito da polarização por concentração é, como referido anteriormente, extremamente importante, de acordo com a figura 1.10.

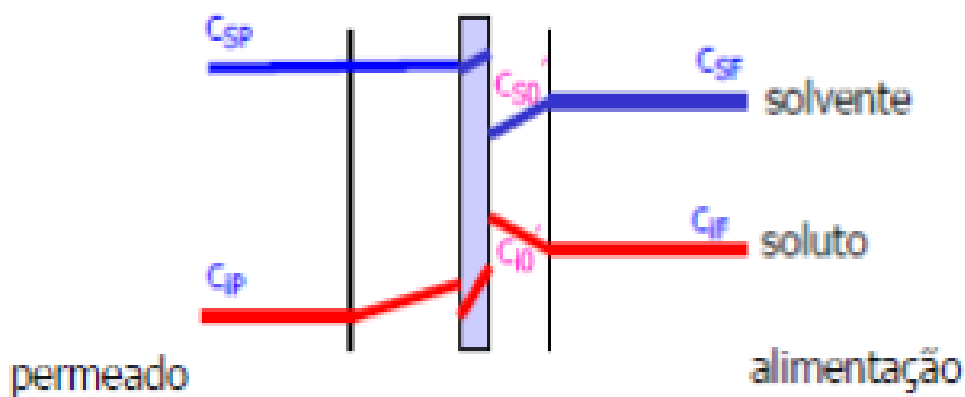


Figura 1.10 - Efeito da polarização por concentração num processo de osmose inversa [15]

A partir da análise da figura 1.10, verifica-se que a concentração de solutos junto à membrana no lado da alimentação,  $C_{i0}'$ , é bastante superior à concentração no seio da mistura,  $C_{iF}$ , o que faz com que exista difusão do soluto de volta para o seio da mistura líquida. O valor de  $C_{i0}'$  determina o valor da pressão osmótica  $\pi_1$ , logo, se este aumentar, diminui a força motora e consequentemente o fluxo do solvente. Este efeito pode geralmente ser evitado aumentando a diferença de pressão [15].

### 1.9.3. Cálculo da taxa de recuperação/rejeição de sais e de balanços materiais

A taxa de recuperação de um sistema de filtração por membrana consiste na percentagem de permeado obtida relativamente ao volume de água de alimentação. Esta taxa depende de vários fatores, nomeadamente a formação de incrustações ou depósitos na superfície da membrana, a pressão osmótica e das características da água de alimentação. Assim, a taxa de recuperação pode ser calculada através da equação 1.6 [19]:

$$r(\%) = \frac{Q_P}{Q_A} \times 100 \quad (1.6)$$

Em que,

$r$  = Recuperação do sistema, em percentagem

$Q_P$  = caudal de permeado (L/h)

$Q_A$  = caudal de alimentação (L/h)

Por outro lado, a taxa de rejeição de sais indica a capacidade da membrana rejeitar os sais presentes na água de alimentação durante o processo de separação. Este valor pode ser calculado do seguinte modo (equação 1.7) [19]:

$$TRS(\%) = \frac{C_{AF} \times V_F - C_{AP} \times V_P}{C_{AF} \times V_F} \times 100 \quad (1.7)$$

Onde,

$TRS$  = Taxa de rejeição de sais, em percentagem

$C_{AF}$  = Concentração de soluto na alimentação (mg/L)

$C_{AP}$  = Concentração de soluto no permeado (mg/L)

$V_F$  = Volume de alimentação (L)

$V_P$  = Volume de permeado (L)

Para o cálculo dos balanços de massa, tem-se em consideração o diagrama base representado na figura 1.11:

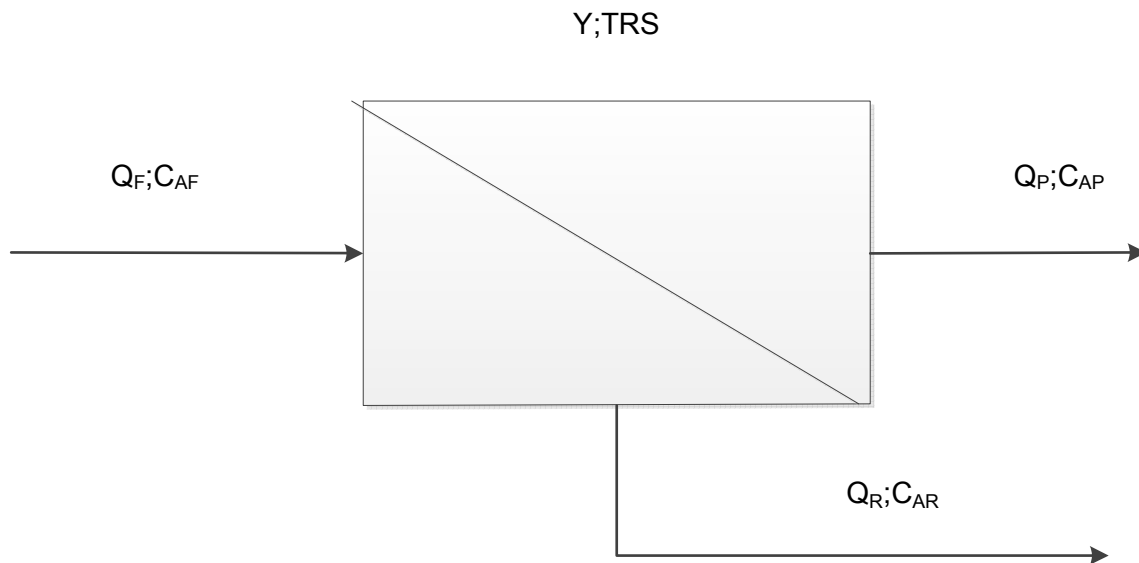


Figura 1.11 – Diagrama básico do processo de separação por membranas [20]

Em que,

$Q_P$  = caudal de permeado (L/h)

$Q_F$  = caudal de alimentação (L/h)

$Q_R$  = caudal de rejeitado (L/h)

$C_{AF}$  = Concentração de soluto na alimentação (mg/L)

$C_{AP}$  = Concentração de soluto no permeado (mg/L)

$C_{AR}$  = Concentração de soluto no rejeitado (mg/L)

$Y$  = Taxa de recuperação, em percentagem

$TRS$  = Taxa de rejeição de contaminantes, em percentagem



## 1. INTRODUÇÃO

Em regime estacionário, não havendo acumulação no sistema, o que entra é igual ao que sai, logo podemos assumir as seguintes relações:

- Balanço global

$$Q_a = Q_p + Q_r \quad (1.8)$$

- Balanço ao soluto

$$Q_a C_a = Q_p C_p + Q_r C_r \quad (1.9)$$

## 2. ESTADO DA ARTE

Existem alguns estudos feitos à escala laboratorial, em que são utilizadas membranas de porosidade muito reduzida na filtração de águas de piscinas. Em 2011, Klüpfel et al., concluíram que a utilização de membranas de nanofiltração na filtração da água de piscinas consegue reduzir significativamente a concentração de SPD [6].

Outros estudos sugerem que processos de oxidação como peróxido de hidrogénio/ozono em combinação com nanofiltração poderiam remover as frações de mais baixo peso molecular, que são as principais responsáveis pela irritação e problemas de saúde causados pelos SPD presentes em águas de piscinas [1].

Florian et al., concluíram em 2005 que um sistema combinado de ultrafiltração e osmose inversa utilizado na filtração da água de lavagem dos filtros de piscinas permite remover quase na totalidade a matéria suspensa, embora seja necessário tratamento químico ao filtrado de modo a garantir a qualidade microbiológica, sendo um terço da água tratada por ultrafiltração encaminhado para o sistema de osmose inversa, não se tendo verificado um agravamento da qualidade da água da piscina em termos de COD e sais [21].

A Siemens possui desde 2006 o sistema de ultrafiltração UFOX10, capaz de eliminar tanto as bactérias como os vírus e macromoléculas. Além disso, o sistema elimina também outras substâncias indesejáveis como cloro combinado e trihalometanos, permitindo uma recuperação de até 80% da água de lavagem dos filtros (a empresa informa ainda que o sistema UFOX10 cumpre com a norma DIN 19645 - Treatment of spent filter backwash water from systems for treatment of water of swimming-pools and baths). A filtração neste equipamento é composta por três fases: a pré-filtração, a ultra filtração e a desinfecção, sendo a ultrafiltração a fase de tratamento central, efetuada em dois módulos de grande capacidade [22].



### **3. UNIDADE DE TRATAMENTO POR OSMOSE INVERSA**

Nas figuras 3.1 e 3.2, encontra-se representada a unidade de separação existente no laboratório de tecnologia do ISEP, que engloba uma membrana para tratamento por osmose inversa e outra para tratamento por nanofiltração. Na figura 3.3 representa-se um esquema simplificado dos diversos componentes da unidade.

Trata-se do equipamento “Reverse osmosis and nanofiltration pilot MP72” da Deltalab. Esta unidade permite estudar e operar com determinadas condições hidráulicas para a osmose inversa e para a nanofiltração. Para a osmose inversa, o equipamento permite estudar as condições hidráulicas na vizinhança da membrana e calcular a permeabilidade da mesma.

Permite também trabalhar com diferentes parâmetros hidráulicos e químicos, nomeadamente a recuperação de permeado, pressão e concentração, de modo a otimizar o processo.

### 3. UNIDADE DE TRATAMENTO POR OSMOSE INVERSA

*Parte frontal*

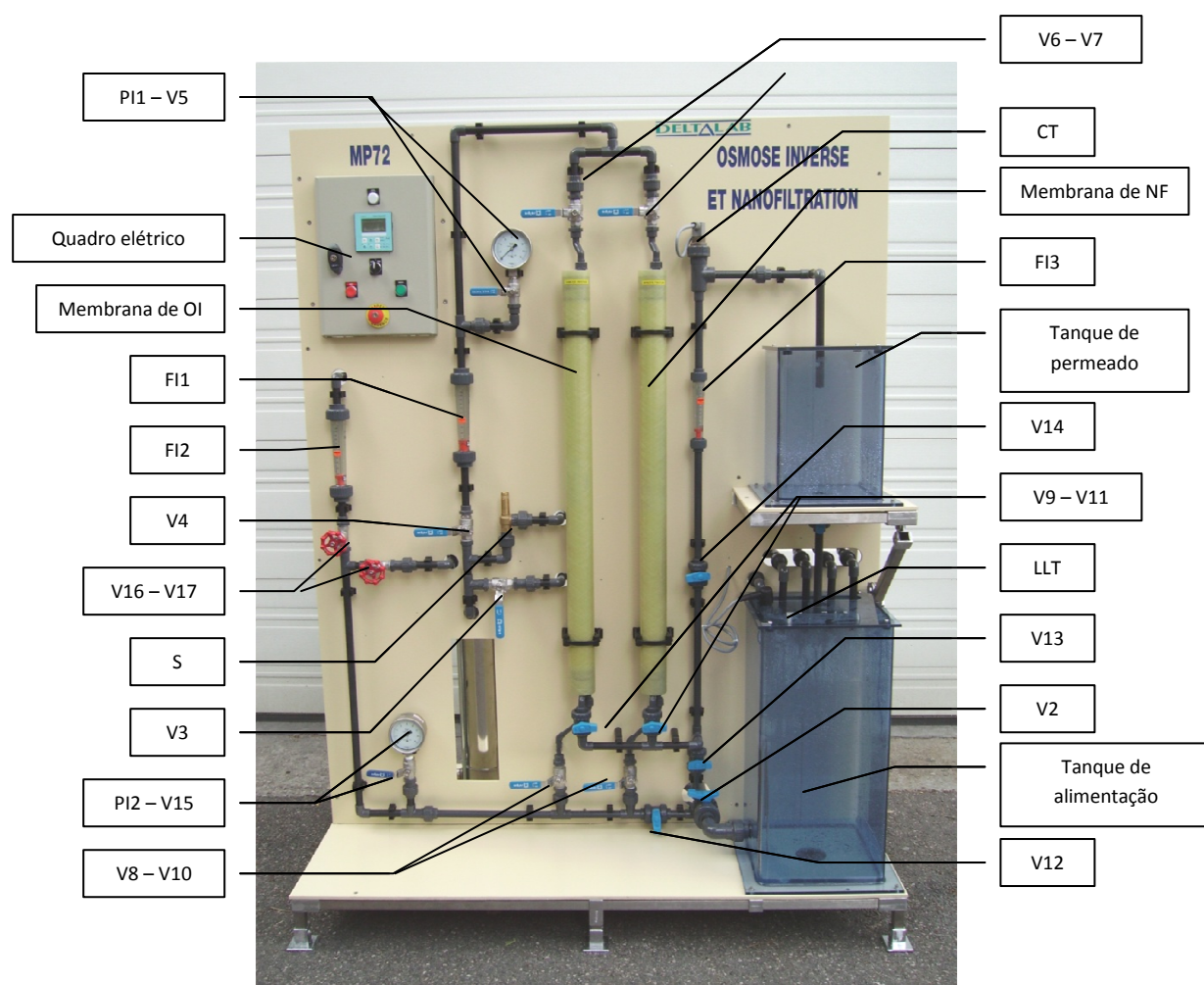


Figura 3.1 - Parte frontal da unidade piloto de separação por membranas [18]

Parte traseira

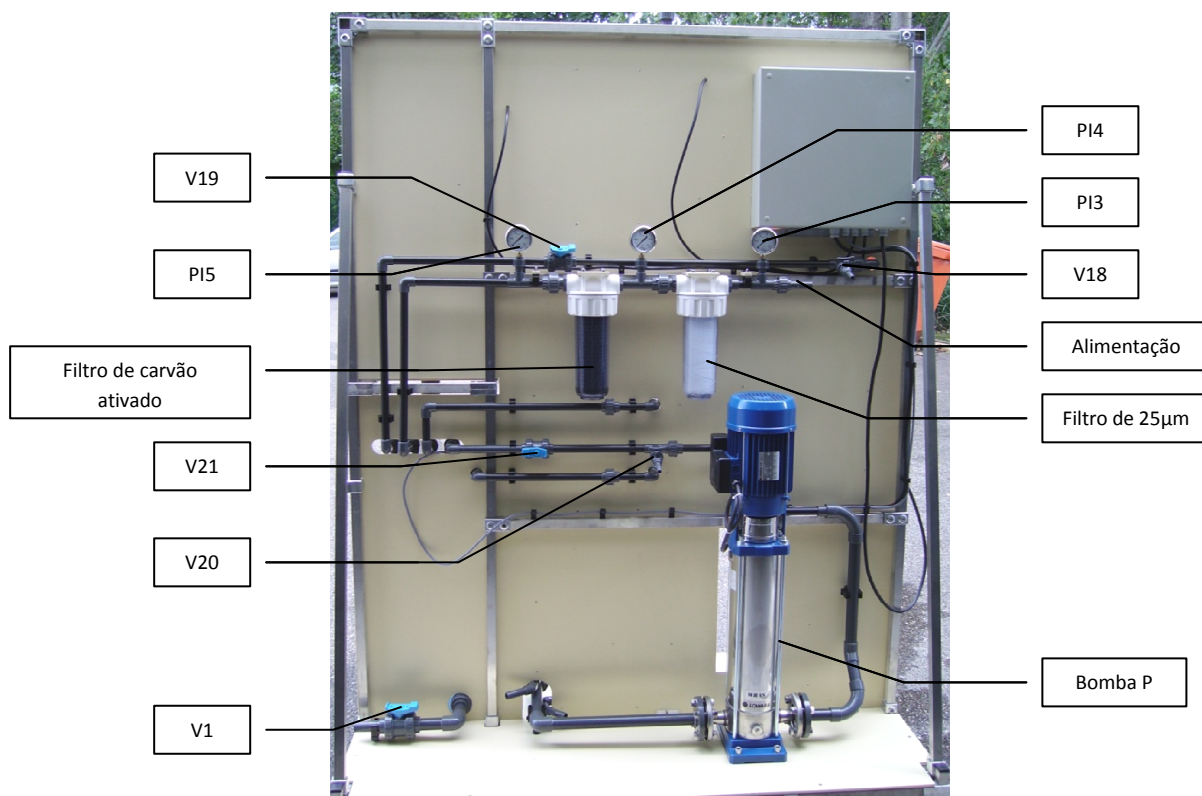


Figura 3.2 - Parte traseira da unidade piloto de separação por membranas [18]

Legenda das figuras 3.1, 3.2 e 3.3:

- V1 Dreno do tanque de alimentação C1
- V2 Válvula de isolamento do tanque de alimentação C1
- V3 Válvula de recirculação da água de alimentação
- V4 Válvula de isolamento do circuito das membranas (ajuste do caudal)
- V5 Válvula de isolamento do manómetro PI1
- V6 Válvula de alimentação do cartucho de osmose inversa (entrada)

### 3. UNIDADE DE TRATAMENTO POR OSMOSE INVERSA

- V7      Válvula de alimentação do cartucho de nanofiltração (entrada)
- V8      Válvula de descarga de rejeitado do cartucho de osmose inversa
- V9      Válvula de saída de permeado do cartucho de osmose inversa
- V10     Válvula de descarga de rejeitado do cartucho de nanofiltração
- V11     Válvula de saída de permeado do cartucho de nanofiltração
- V12     Válvula de dreno do rejeitado do sistema
- V13     Válvula de dreno do permeado antes do sensor de condutividade
- V14     Válvula de isolamento do sistema de permeado antes do sensor de condutividade
- V15     Válvula de isolamento do manómetro PI2
- V16 e V17   Válvula de ajuste do caudal de rejeitado e da pressão no sistema hidráulico principal
- V18     Válvula de dreno do rejeitado
- V19     Válvula de recirculação de rejeitado no tanque de alimentação C1
- V20     Válvula de dreno do sistema de evacuação
- V21     Válvula de recirculação de rejeitado no tanque de alimentação C1
- V22     Válvula de dreno do tanque de permeado C2 no tanque C1
- V23     Válvula de dreno do tanque de permeado C2
- P       Bomba de alta pressão centrífuga multicelular
- C1       Tanque de alimentação de 60L em PVC transparente
- C2       Tanque de permeado de 20L em PVC transparente
- CA       Filtro com carvão ativado (SNTE ref 25554) - Este filtro foi substituído por um filtro de cartucho de 1 µm para este estudo
- 25 µm Filtro com um cartucho de 25µm (SNTE ref 25552) - Este filtro foi substituído por um filtro de cartucho de 45 µm para este estudo
- S       Válvula de segurança do sistema hidráulico de PVC (set point 14 bar)
- FI1      Caudalímetro de 100-1000 L/h – Medição do caudal de circulação nos cartuchos
- FI2      Caudalímetro de 100-1000 L/h – Medição do caudal de descarga
- FI3      Caudalímetro de 10-100 L/h – Medição do caudal de permeado
- PI1, PI2      Manómetros de 0-16 bar do sentido ascendente e descendente dos cartuchos
- PI3, PI4, PI5   Manómetros de 0-2.5 bar (verificação dos filtros)

LLT Detetor de nível baixo do tanque de alimentação

CT Sensor de condutividade do permeado

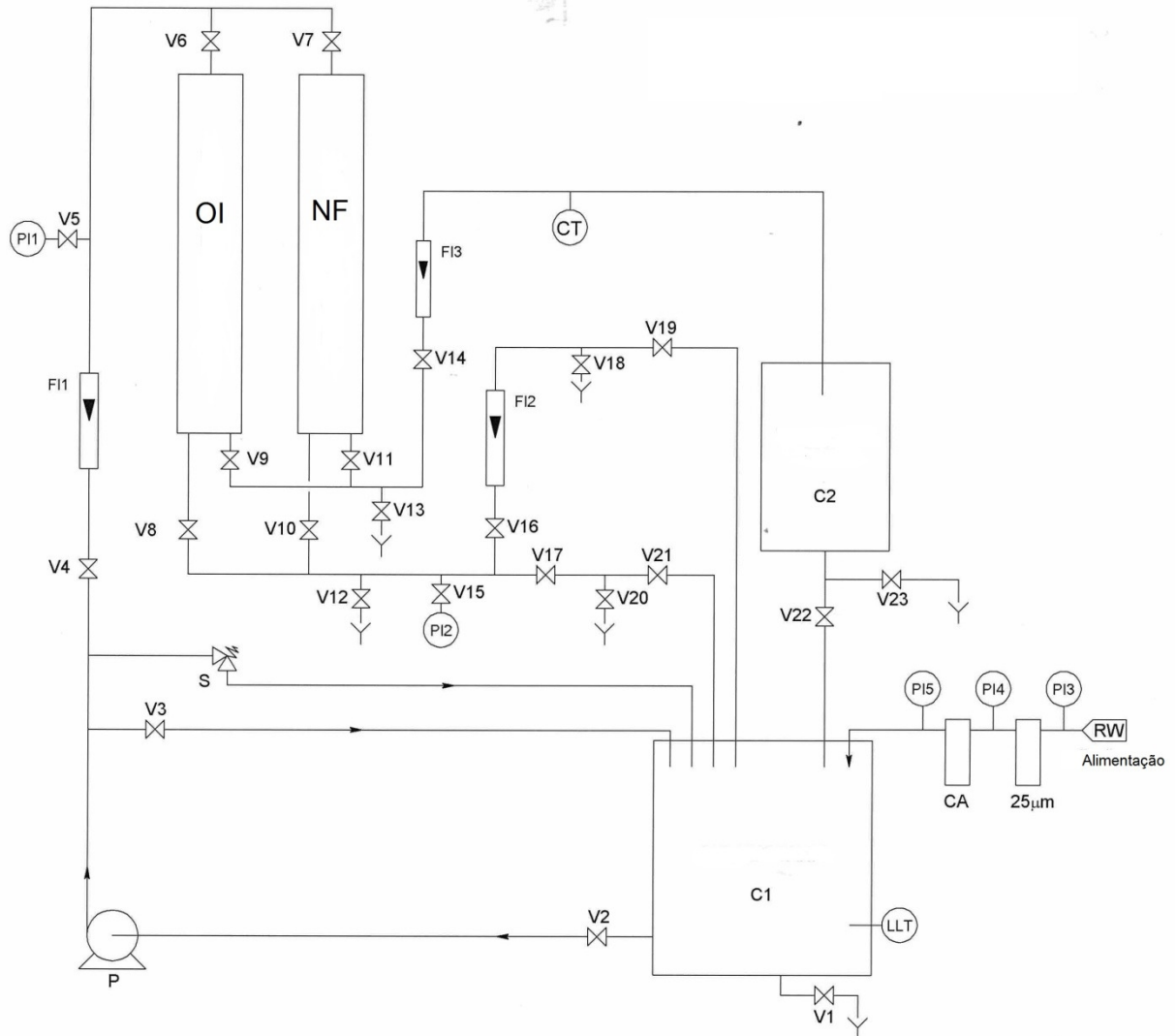


Figura 3.3 - Esquema da unidade piloto [23]



### 3.1. Membrana utilizada no processo de separação por osmose inversa

Na figura 3.4 encontra-se caracterizado o sistema membrana/solução utilizado. O modelo da membrana é o Filmtec TW30-2540 da Dow Chemical. Trata-se da membrana padrão elegível para produção de água com a mais elevada qualidade [24]. Possui 101,6 cm de comprimento e 6,1 cm de diâmetro, com uma área ativa de 2,6 m<sup>2</sup>. É constituída por um filme fino de compósito de poliamida e com uma tolerância ao cloro livre de 0,1 ppm [24].

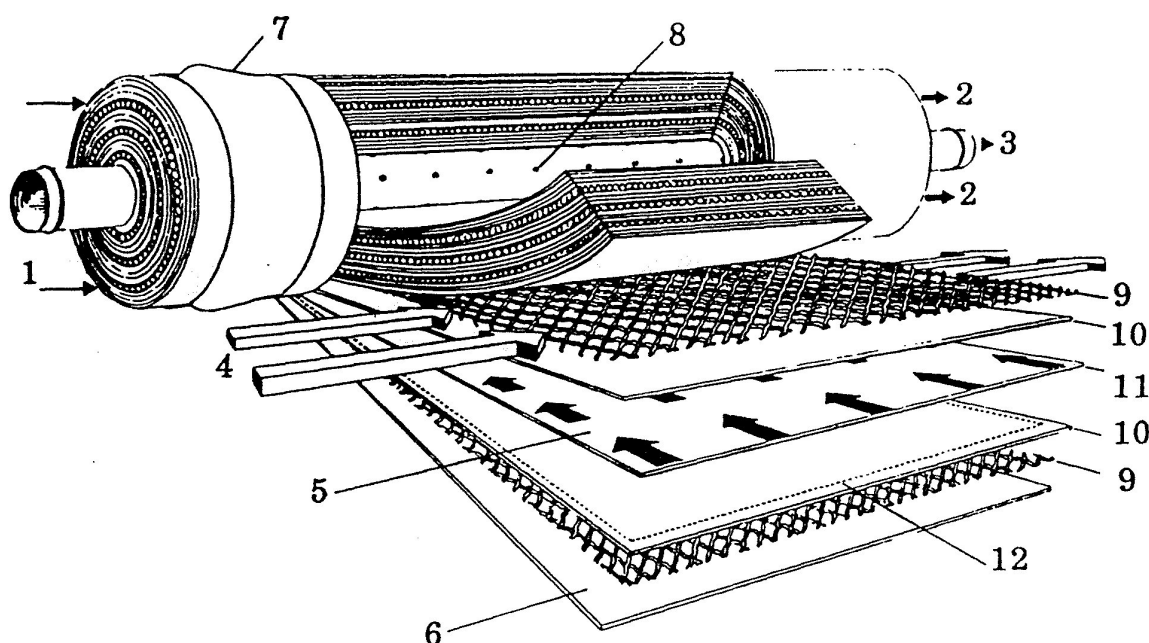


Figura 3.4 - Caracterização do sistema membrana/solução utilizado [23]

#### Legenda

- |   |   |
|---|---|
| 1. Entrada de água                      | 7. Junta entre o módulo e o invólucro   |
| 2. Saída do concentrado                 | 8. Perfurações para recolha do permeado |
| 3. Saída do permeado                    | 9. Espaçador                            |
| 4. Sentido de escoamento da alimentação | 10. Membrana                            |
| 5. Sentido de escoamento do permeado    | 11. Coletor do permeado                 |
| 6. Material de proteção                 | 12. Linha de junção das duas membranas  |

O sistema possui uma folha flexível porosa (11) entre as duas membranas planas (10), sendo a “sanduíche” formada selada em três das suas faces (12). O lado restante é colado a

um coletor cilíndrico (3) que possui orifícios para a entrada do permeado. Várias “sanduíches” são assim fixadas, estando no entanto separadas entre elas por um espaçador em plástico flexível (9). O fluido a tratar circula no espaçador (9), enquanto a folha porosa (11) garante a drenagem do permeado para o coletor axial (3) [18].

### **3.2. Operação da unidade**

Para o funcionamento da unidade de separação, uma bomba centrífuga multicelular de alta pressão (16 bar a 800L/h) alimenta tanto o cartucho de osmose inversa como o de nanofiltração. O fluxo de permeado irá variar entre 0 e 100 L/h, dependendo da pressão de entrada no módulo e do fluxo de recirculação da descarga.

A unidade encontra-se equipada com um tanque de alimentação de 60 L, e um tanque de permeado com capacidade para 20 L, ambos fabricados em PVC transparente, possuindo uma tampa e um dreno. A água de alimentação, antes de chegar ao tanque, passa por um filtro de 25  $\mu\text{m}$ , seguido um outro preenchido com carvão ativado, que se encontram na parte de trás da unidade. No entanto, para este estudo, estes filtros foram substituídos por um filtro de 45 e 1  $\mu\text{m}$ , respetivamente. No caso de o nível de água do tanque se encontrar muito baixo, a bomba pára automaticamente devido à leitura do sensor de nível.

O resultado do tratamento efetuado à água de alimentação pode ser observado por meio de uma sonda de condutividade colocada permanentemente no circuito de permeado, sendo esta medição efetuada num condutímetro com capacidade de trabalhar com compensação de temperatura.

A unidade possui ainda dois manómetros, com capacidade de leitura entre 0 e 16 bar, localizados antes e após os cartuchos de filtração, e ainda três caudalímetros que permitem a leitura do caudal de alimentação, permeado e rejeitado.



## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1. Ensaios preliminares**

De modo a operar a instalação de uma forma eficaz e rigorosa foi necessário realizar alguns ensaios preliminares. Por essa razão foram recolhidas, processadas e analisadas outras amostras da água de lavagem dos filtros utilizados na mesma piscina, que serviram essencialmente para o aperfeiçoamento das técnicas de análise, bem como para a operação da unidade piloto e otimização do procedimento experimental.

Ao operar com esta unidade, vários parâmetros devem ser tidos em consideração de modo a que todo o processo de desenvolva de acordo com o planeado, pelo que são necessários alguns ensaios e filtrações para que não existam falhas nem sejam descartados passos importantes na operação. Ou seja, é requerida alguma destreza para o máximo aproveitamento do tempo de operação, uma vez que este tem a duração de apenas 12 minutos, aproximadamente, durante os quais é necessário controlar pressões e caudais, o nível de água no tanque de alimentação e no tanque de permeado, recolher várias amostras ao longo do tempo, e garantir que a amostragem é adequada e sem presença de contaminações.

### **4.2. Considerações importantes a retirar dos ensaios preliminares**

Os ensaios preliminares efetuados foram realizados em circunstâncias semelhantes à análise final descrita no procedimento experimental, embora existam algumas considerações importantes a referir:

- As amostras analisadas referidas como “alimentação inicial” nestes ensaios preliminares, resultantes diretamente da lavagem dos filtros da piscina, foram obtidas no final do processo de lavagem, ou seja, quando a água de lavagem dos filtros é mais límpida e com menor concentração de contaminantes. Este passo foi corrigido nos ensaios seguintes e na análise final, em que estas amostras foram obtidas ao longo dos primeiros instantes do processo de lavagem dos filtros, e foram posteriormente misturadas e homogeneizadas num tanque, de modo a garantir que qualquer amostragem efetuada neste tanque proporcionaria tomas com características físico-químicas iguais.
- Nos ensaios preliminares não foi registado o volume de amostra utilizada no processo de separação, o que impossibilita o cálculo dos balanços de massa.

- Serão apresentados também os resultados obtidos para um ensaio na unidade de separação por osmose inversa, em que o método utilizado para neutralização da água de lavagem dos filtros da piscina foi a adição de pó de carvão ativado. No entanto, verificou-se que utilizando este processo de neutralização são precisos alguns dias para que a amostra no tanque (com agitação) se encontre em condições de ser utilizada na unidade de separação (concentração de cloro livre  $<0,1$  mg/L). Por isso, o procedimento experimental final e recomendado para futuros ensaios é o que se encontra descrito no ponto seguinte (4.3).

#### **4.3. Procedimento de amostragem e operação da instalação de osmose inversa**

A recolha das amostras (para serem usadas como alimentação à unidade de osmose inversa) foi efetuada numa das piscinas municipais da cidade do Porto, com a ajuda dos funcionários responsáveis pela sua manutenção. A água foi recolhida durante os primeiros cinco minutos, aproximadamente, de lavagem dos filtros de areia, obtendo-se um volume de 74 L (dois bidões de 25 L, um bidão de 20 L e quatro frascos de 1 L).

Posteriormente a água foi homogeneizada num tanque de 100 L, procedendo-se à análise do pH, do cloro total e do cloro livre, (amostra **A0**) com o objetivo de determinar a quantidade de tiosulfato de sódio a adicionar para que a concentração de cloro livre baixe para valores inferiores a 0,1 mg/L, de modo a ser possível utilizar a solução na unidade piloto (no primeiro ensaio a metodologia utilizada para a redução do cloro livre foi a adição de aproximadamente 5 gramas de pó de carvão ativado). Dado que o pH da amostra é de aproximadamente 7,5, considerou-se que a adição de 2 partes de tiosulfato de sódio por cada parte de cloro a neutralizar por litro seria adequado (será explicado neste capítulo como calcular a quantidade de tiosulfato de sódio a adicionar para o processo de eliminação do cloro livre). Recolheu-se uma amostra para futura caracterização, sendo denominada **A1**.

Procedeu-se então à determinação dos sólidos suspensos totais pelo método de filtração em filtro de fibra de vidro e sobre o filtrado recolhido foram determinados os valores de sódio, carbono total, inorgânico e orgânico, azoto total (AT), condutividade, trihalometanos (THM) e novamente do pH.

Transferiu-se de seguida o conteúdo do tanque de homogeneização (após eliminação do cloro livre com tiosulfato de sódio) para o tanque de alimentação da unidade de separação, fazendo passar a amostra pelos filtros de 45 e 1  $\mu$ m (esta filtração tem como objetivo

eliminar as partículas de maior dimensão que poderiam danificar as membranas). Foi recolhida outra amostra para análise completa neste ponto. Esta foi denominada amostra **B**.

Iniciou-se a separação por osmose inversa, estabelecendo um caudal de alimentação, por regulação da abertura da válvula de admissão da corrente de alimentação, de aproximadamente 350 L/h, obtendo-se um caudal de permeado de cerca de 225 L/h e de rejeitado de 125 L/h. As pressões de trabalho foram de 12,0 e 12,4 bar, para a alimentação e para o rejeitado, respetivamente. Nestas condições, a operação de separação teve uma duração de cerca de 12 minutos, tendo sido recolhidas amostras de permeado aos 2, 6 e 10 minutos, denominadas amostra **C1**, **C2** e **C3**, respetivamente. Durante este tempo, todo o rejeitado (concentrado) era reaproveitado, entrando no tanque de alimentação, o que se traduz numa alimentação cada vez mais concentrada. No final do processo de separação, o concentrado que restou no tanque de alimentação foi designado por concentrado final, amostra **D**. O esquema de operação encontra-se representado na figura 4.1.

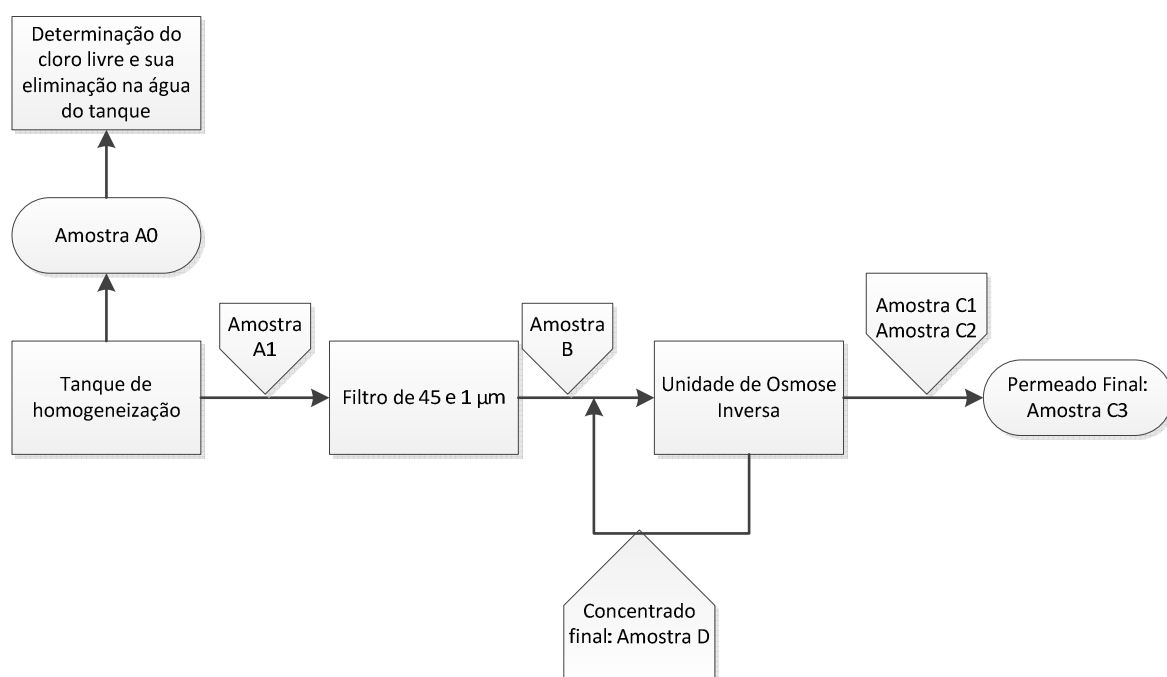


Figura 4.1 - Esquema de operação da separação por osmose inversa utilizando reciclagem do concentrado

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De modo a tentar otimizar os resultados, misturou-se o permeado final obtido no processo de separação com o concentrado final remanescente do tanque de alimentação (rejeitado). Com este conteúdo, designado por alimentação em que se considera igual à alimentação do ensaio anterior (amostra B), foi efetuado um novo ensaio de separação por osmose inversa, desta vez não aproveitando o rejeitado, e operando nas mesmas condições que no primeiro ensaio. No final do processo, foi retirada uma amostra de permeado e analisada completamente: amostra E. Este procedimento operativo encontra-se representado na figura 4.2.

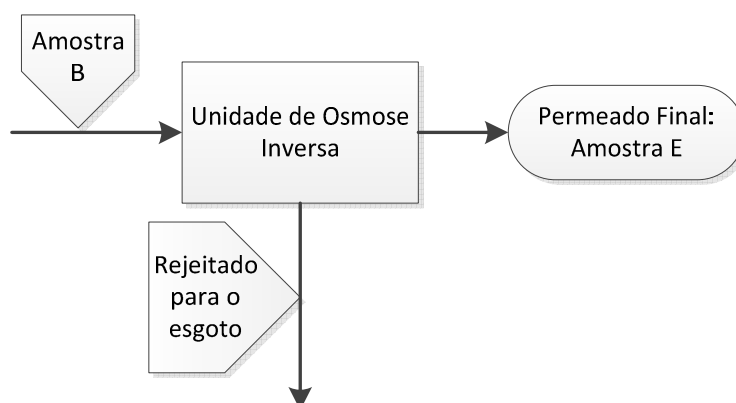


Figura 4.2 - Esquema de operação da separação por osmose inversa não utilizando reciclagem do rejeitado

#### 4.4. Determinação dos parâmetros avaliados nas várias correntes amostradas no processo de separação por osmose inversa

##### 4.4.1. Medição do pH

A medição do pH de todas as amostras analisadas foi efetuada utilizando o equipamento pH-Meter 632 da marca Metrohm.

##### 4.4.2. Determinação do cloro livre e cloro total

A determinação do cloro livre e cloro total foi efetuada utilizando o equipamento DR/2000 da marca HACH. Este equipamento trata-se de um espectrofotómetro com um sistema ótico que utiliza um prisma de grande dispersão. A luz de uma lâmpada de tungsténio é refletida por um espelho parabólico e dispersa em dois passos através do prisma. Posteriormente, o

comprimento de onda selecionado pelo analista é enviado por uma abertura, que garante um espectro mais uniforme.

#### **4.4.3. Medição da condutividade**

A condutividade das amostras analisadas foi determinada através do equipamento Microprocessor Conductivity Meter LF 538 da marca WTW, com uma célula de condutividade padrão referência Tetracon 325.

#### **4.4.4. Determinação do teor de sódio**

A determinação do teor em sódio nas amostras foi efetuada utilizando o equipamento Flame Photometer 410 da marca Corning. Este tipo de equipamento é constituído por um aspirador, um atomizador, uma chama, um monocromador e um detetor. Os átomos dos elementos metálicos, recebendo energia suficiente tal como a aplicada por uma chama, emitem esta energia a comprimentos de onda específicos de cada elemento. Os eletrões tornam-se instáveis ao passar para o estado excitado e libertam o excesso de energia como fótons a um comprimento de onda característico ao voltarem para o estado fundamental. O sódio emite esta energia principalmente aos 589 nm. Para criar a chama utiliza-se uma mistura de propano e ar comprimido [25].

Para a determinação do sódio nas amostras foi necessário construir uma curva de calibração utilizando padrões previamente preparados.

#### **4.4.5. Determinação do CT/CI/COT/AT**

Para a determinação do carbono orgânico total, carbono inorgânico, carbono orgânico e azoto total utilizou-se o equipamento TOC-V CSN da marca Shimadzu. Relativamente a esta análise é conveniente referir alguns conceitos teóricos um pouco mais extensos.

Existem dois tipos de carbono presentes na água: carbono orgânico e carbono inorgânico. O carbono orgânico (COT) liga-se a átomos de hidrogénio ou oxigénio para formar compostos orgânicos. O carbono inorgânico (CI ou CIT) é a base estrutural para compostos inorgânicos como iões carbonato ou carbonatos gasosos. No seu conjunto, o COT e o CI são denominados de carbono total (CT) através da relação  $COT = CT - CI$ .

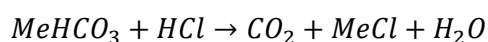
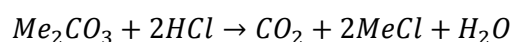


#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O azoto é também encontrado na água em duas formas: orgânica e inorgânica, sendo a soma destes referida como azoto total (AT).

No TOC-V, o gás de arraste transporta a amostra até um tubo de combustão, preenchido com um catalisador oxidante e a uma temperatura de 680°C. O CT da amostra é queimado no tubo de combustão, formando dióxido de carbono. Posteriormente, o gás de arraste, contendo o dióxido de carbono, bem como outros produtos de combustão, segue para um desumidificador, onde é arrefecido e desidratado. De seguida passa por um purificador de halogénios antes de atingir a célula de infravermelho NDIR não dispersiva, onde o dióxido de carbono é detetado. O sistema de deteção analógico NDIR forma então um pico, sendo a área deste pico calculada por um processador de dados. A partir de uma curva de calibração previamente construída e sendo a área do pico proporcional à concentração de CT, obtemos a concentração total de carbono na amostra.

A análise do CI compreende o carbono presente em carbonatos, hidrogenocarbonatos e dióxido de carbono dissolvido. O princípio da determinação consiste na acidificação da amostra com uma pequena quantidade de ácido clorídrico até pH inferior a 3, valor a partir do qual todos os carbonatos produzem dióxido de carbono, de acordo com a seguinte reação:



O dióxido de carbono, gasoso e dissolvido na amostra, é volatilizado borbulhando ar ou um gás que não contenha azoto nem dióxido de carbono na amostra, sendo posteriormente detetado pelo detetor NDIR. O COT é determinado a partir da diferença entre o CT e o CI.

Para a deteção do azoto total, a amostra é introduzida no tubo de combustão do acessório com este fim, a uma temperatura de 720°C e o AT é decomposto em monóxido de azoto. No entanto, neste ponto, o azoto gasoso não é convertido em monóxido de azoto. O gás de arraste, que contém o monóxido de azoto, é arrefecido e desumidificado no desumidificador. De seguida entra num analisador de gás por quimiluminescência, que deteta o monóxido de azoto e ozono. Este analisador emite um sinal e gera um pico,

permitindo assim quantificar o azoto total na amostra, a partir de uma curva de calibração previamente construída [26].

Apesar de terem sido feitas as determinações do CT, CI e COT neste equipamento, optou-se por apresentar apenas os resultados obtidos para o carbono orgânico dissolvido, cujos ensaios foram realizados por um laboratório externo (Centro de Estudos de Águas), uma vez que é um laboratório especializado neste tipo de análises. Para além disso, os resultados obtidos para o CT, CI e COT foram questionáveis em algumas amostras, o que levou também a que apenas fossem apresentados os resultados obtidos pelo Centro de Estudos de Águas para o parâmetro COD.

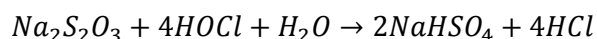
#### 4.4.6. Determinação do teor de sólidos suspensos

O teor de sólidos suspensos totais, foi determinado segundo o método *Standard Method 2540 D*. No entanto, a secagem das amostras foi efetuada submetendo os filtros de fibra de vidro a uma temperatura de 110°C durante 10 minutos, num equipamento de secagem/determinação de humidade cuja fonte de calor é uma lâmpada de infravermelho. O equipamento utilizado foi o modelo MB200 da marca OHAUS [27].

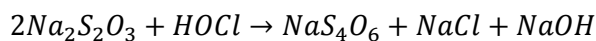
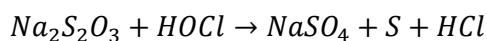
#### 4.4.7. Eliminação do cloro da água recolhida na lavagem dos filtros

Para se proceder ao tratamento da água de recolha da lavagem dos filtros da piscina por osmose inversa, é necessário eliminar o cloro livre presente, ou pelo menos reduzir a sua concentração para valores inferiores a 0,1 mg/L, uma vez que este pode danificar irreversivelmente muitas das finas películas das membranas [28]. Para este fim foi utilizado o tiosulfato de sódio. Este composto, de fórmula química  $Na_2S_2O_3$ , é um cristal monoclínico, transparente e incolor, largamente utilizado em diversas utilidades para decoloração [29]. Este processo consiste na remoção do cloro residual de águas previamente desinfetadas com compostos à base de cloro, antes da sua descarga para o meio ambiente [30].

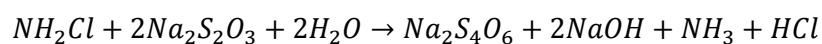
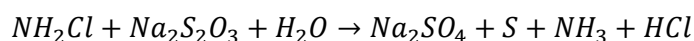
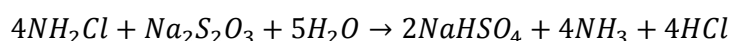
Ao ser adicionado à água, tiosulfato de sódio reage tanto com o cloro livre como com o cloro combinado presentes, dependendo do pH da solução. As reações que podem ocorrer entre o tiosulfato de sódio e o cloro são as seguintes:



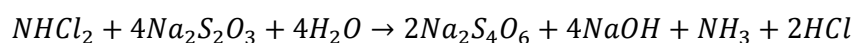
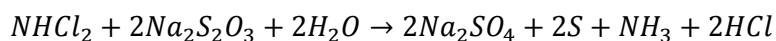
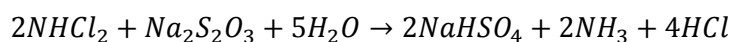
#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



As reações entre o tiosulfato de sódio e monocloraminas são as seguintes:



O tiosulfato de sódio reage também com as dicloraminas, de acordo com as seguintes reações:



As reações de decloração de cloraminas podem originar  $NH_3$  ou  $NH_4^+$ , dependendo do pH da solução. Outros produtos de reação são o bissulfato de sódio, o sulfato de sódio e/ou o ácido clorídrico. Para além disso, as reações das cloraminas produzem concentrações vestigiais de cloreto de amónio.

O pH da solução de tiosulfato de sódio é praticamente neutro. Apesar da presença de ácido clorídrico nos produtos da decloração, estudos comprovam que o pH da solução não é significativamente alterado, nas condições estudadas [29].

Numa base de peso, para neutralizar uma parte de cloro, as três reações entre o tiosulfato de sódio e o cloro indicadas necessitam de 0,556, 2,225 e 4,451 partes de tiosulfato de sódio, respetivamente, sendo esta quantidade independente da forma em que o cloro se encontra na solução (livre ou combinado). No entanto, a quantidade de tiosulfato necessária pode variar com o pH da solução, pelo que são necessárias aproximadamente 2,23 partes de tiosulfato para neutralizar uma parte de cloro para valores de pH de 6,5, e cerca de 1,6 partes de tiosulfato de sódio para neutralizar uma parte de cloro a pH 9,0 [29].

Este cálculo é extremamente importante uma vez que o tiosulfato de sódio deve ser adicionado na quantidade certa para neutralizar o cloro existente na solução, uma vez que o excesso deste composto pode levar ao crescimento de algumas bactérias ao entrar em contacto com novas correntes de água, especialmente se estas apresentarem caudais baixos, o que provoca uma diminuição do pH, devido à produção de ácido sulfúrico pelos microrganismos [29].

#### 4.4.8. Determinação dos THM

Os trihalometanos foram determinados pela técnica de SPME, nas seguintes condições:

Tempo de extração (min)	25
Temperatura de extração (°C)	45
Tempo de dessorção (min)	5
Velocidade de rotação (rpm)	300
Adição de sal (g)	0,4

O cromatógrafo utilizado para a determinação apresenta as seguintes características:

Coluna	ZB-XLB, 30m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm espessura
Detetor	ECD
Gás de arraste	Hélio (1,2mL/min)
Gás de make up	Azoto (30mL/min)
Temperatura injetor (°C)	250
Temperatura detetor (°C)	300
Programa de temperatura	40 °C (2 min) , 100°C (2 min) a 10°C/min, 150°C (3 min) a 15°C/min

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A determinação dos trihalometanos foi efetuada num Laboratório de Investigação do ISEP (GRAQ), uma vez que o Laboratório de Tecnologia do ISEP não possui o equipamento analítico para esta análise.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De referir que, apesar de terem sido recolhidas e analisadas outras amostras da lavagem dos filtros utilizados na mesma piscina, serviram essencialmente para o aperfeiçoamento das técnicas de análise, bem como para a otimização da operação de separação com a unidade piloto. Esses ensaios são descritos no subcapítulo de ensaios preliminares por se entender serem importantes para aferir os procedimentos experimentais, e para os quais os resultados obtidos não foram considerados fidedignos pelo que não são apresentados e discutidos neste capítulo.

Assim, os resultados apresentados neste capítulo correspondem às últimas recolhas de água de lavagem efetuadas, tendo sido ao mesmo tempo aquelas em que as análises foram mais completas, em termos de parâmetros físico-químicos.

É importante caracterizar de novo cada uma das amostras, conforme consta na tabela 5.1, para melhor interpretação das tabelas seguintes.

Na tabela 5.2 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das amostras recolhidas no primeiro ensaio do processo de recuperação por osmose inversa da água de lavagem dos filtros, usados no tratamento de águas de uma piscina de uso público da cidade do Porto. Estes resultados referem-se ao modo de operação com recuperação total do concentrado especificado na figura 4.1 e com utilização de pó de carvão ativado para a eliminação do cloro livre.

Na tabela 5.3 apresentam-se os resultados experimentais da caracterização das amostras obtidas no segundo ensaio do processo de recuperação, também com utilização do modo de operação indicado na figura 4.1. No entanto, neste ensaio a eliminação do cloro na amostra inicial foi efetuada adicionando tiosulfato de sódio.

No ensaio 2 foram efetuadas duas separações consecutivas:

- Uma com recuperação total do concentrado – considerando uma evolução crescente da concentração dos poluentes na água alimentada à instalação, o que simula as condições mais adversas de operação de uma unidade deste tipo (figura 4.1);

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Outra com rejeição completa da corrente concentrada – considerando uma operação com características da alimentação constante, o que simula as condições de operação em estado estacionário (figura 4.2) – Amostra E.

No primeiro ensaio foi realizada apenas uma separação, conforme consta na figura 4.1.

Por limitação do equipamento e quantidade de amostra manuseada em cada ensaio quando se opera com a instalação no modo de rejeição do concentrado o tempo de operação é muito curto, não sendo possível simular o comportamento normal de utilização numa piscina (períodos de operação longos).

Tabela 5.1 - Quadro resumo da identificação das amostras caracterizadas

Amostra <b><u>A0</u></b>	Água recolhida na lavagem dos filtros da piscina (74 L).
Amostra <b><u>A1</u></b>	Água obtida em A0 após adição de tiosulfato de sódio para remover o cloro (74L). Uma amostra (1L) desta água foi posteriormente filtrada por um filtro de microfibras de vidro para ser caracterizada.
Amostra <b><u>B</u></b>	Água obtida em <b><u>A1</u></b> , filtrada por um filtro de 45 µm, seguindo-se nova filtração por um filtro de 1 µm (transferência da água do tanque inicial de homogeneização para o tanque de alimentação da unidade piloto).
Amostra <b><u>C1</u></b>	Água do permeado obtido por osmose inversa com recuperação total do rejeitado ao fim de um período de 2 minutos de operação.
Amostra <b><u>C2</u></b>	Água do permeado obtido por osmose inversa com recuperação total do rejeitado ao fim de um período de 6 minutos de operação.
Amostra <b><u>C3</u></b>	Água do permeado obtido por osmose inversa com recuperação total do rejeitado ao fim de um período de 10 minutos de operação.
Amostra <b><u>D</u></b>	Água restante no tanque de alimentação após o processo de separação por osmose inversa (concentrado final rejeitado), tendo este tido a duração de aproximadamente 12 minutos.
Amostra <b><u>E</u></b>	Após o processo de separação por osmose inversa, misturou-se o permeado no tanque de permeado com o concentrado rejeitado no tanque de alimentação e procedeu-se de novo à separação por osmose inversa, mantendo todas as condições, exceto o aproveitamento do rejeitado concentrado. Nesta operação, rejeitou-se o rejeitado concentrado da separação na sua totalidade, tendo-se denominado o permeado obtido como amostra <b><u>E</u></b> .

Tabela 5.2 - Resultados da caracterização das amostras obtidas no primeiro ensaio do processo de recuperação da água de lavagem dos filtros (eliminação do cloro livre com carvão ativado)

Amostra	Cloro livre (mg/L)	Cloro total (mg/L)	pH	Condutividade (µS/cm)	Sólidos suspensos (mg/L)	COD (mg/L)	AT (mg/L)	Sódio (mg/L)	THM (µg/L)	Cloretos (mg/L)
Amostra A0	0,80	1,74	7,78	-	-	-	-	-	-	-
Amostra A1	0,08	0,10	-	-	26,4	-	-	-	-	-
Amostra A1 filtrado	-	-	7,83	636	-	-	2,472	69	89,7	-
Amostra B	-	-	7,52	618	< Limite deteção	< 2	2,550	64	9,9	106
Amostra C1	-	-	6,20	17,4	-	-	< 2	3	-	-
Amostra C2	-	-	6,05	11,3	-	-	< 2	3	-	-
Amostra C3	-	-	6,22	14,3	-	< 2	< 2	4	4,5	< 5
Amostra D	-	-	7,61	1293	-	-	-	98	-	-



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.3 - Resultados da caracterização das amostras obtidas no segundo ensaio do processo de recuperação da água de lavagem dos filtros (eliminação do cloro livre com tiosulfato de sódio)

Amostra	Cloro livre (mg/L)	Cloro total (mg/L)	pH	Condutividade (µS/cm)	Sólidos suspensos (mg/L)	COD (mg/L)	AT (mg/L)	Sódio (mg/L)	THM (µg/L)	Cloretos (mg/L)
Amostra A0	0,76	1,37	7,42	-	-	-	-	-	-	-
Amostra A1	0,06	-	-	-	7,4	-	-	-	-	-
Amostra A1 filtrado	-	-	7,79	510	-	-	< 2	51	16,1	-
Amostra B	-	-	7,59	487	< Limite detecção	4	< 2	49	13,6	33
Amostra C1	-	-	6,50	< 10	-	-	< 2	5	-	-
Amostra C2	-	-	7,02	< 10	-	-	< 2	5	-	-
Amostra C3	-	-	6,62	< 10	-	< 2	< 2	5	3,6	< 5
Amostra D	-	-	7,80	1240	-	8	2,804	94	20,8	134
Amostra E	-	-	6,58	< 10	-	-	< 2	4	5,6	-

Como é possível verificar nas tabelas 5.2 e 5.3, e na figura 5.1, os valores do pH nas amostras permeadas são ligeiramente inferiores aos valores de pH das correntes alimentadas.

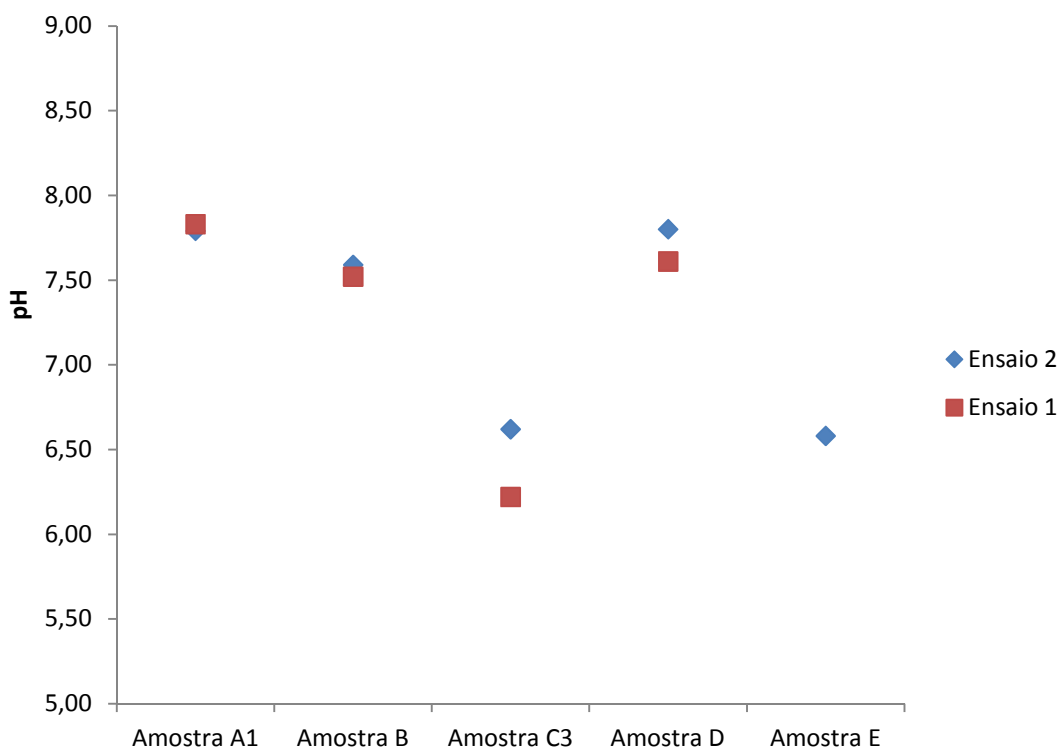
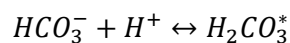


Figura 5.1 – Resultados obtidos para a análise de pH das amostras

Um estudo efetuado por Jian-Jun Qin, et al.[31] sugere que a presença do ião hidrogenocarbonato,  $HCO_3^-$ , na água de alimentação, e a sua transmissão, bem como de prótons, no processo de osmose inversa, pode ter um papel importante no valor do pH do permeado.

De acordo com os autores, na gama de pH entre 4,3-7,0 ocorre a seguinte reação reversível para a base fraca  $HCO_3^-$ , sendo este dominante sobre o dióxido de carbono saturado em água,  $H_2CO_3^*$ :



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Deste modo, à medida que a concentração de  $HCO_3^-$  diminui numa solução, vai aumentar a concentração de  $H^+$ , uma vez que existirá uma menor quantidade do primeiro para reagir, desde que a concentração de  $H_2CO_3^*$  se mantenha inalterada, o que se reflete numa diminuição do pH [31].

Apesar de não ser conhecida a composição exata da membrana utilizada, no presente estudo, esta poderá ser uma possível explicação para os valores de pH ligeiramente inferiores nas amostras de permeado do sistema de separação por osmose inversa utilizado.

Na figura 5.2 é possível observar que os valores de condutividade atingidos após a separação por osmose inversa espelham bem a capacidade que a membrana apresenta para remoção dos sais e contaminantes da alimentação inicial. Partindo de valores de cerca de 500  $\mu S/cm$ , é possível obter soluções com valores de condutividade abaixo dos 15  $\mu S/cm$ .

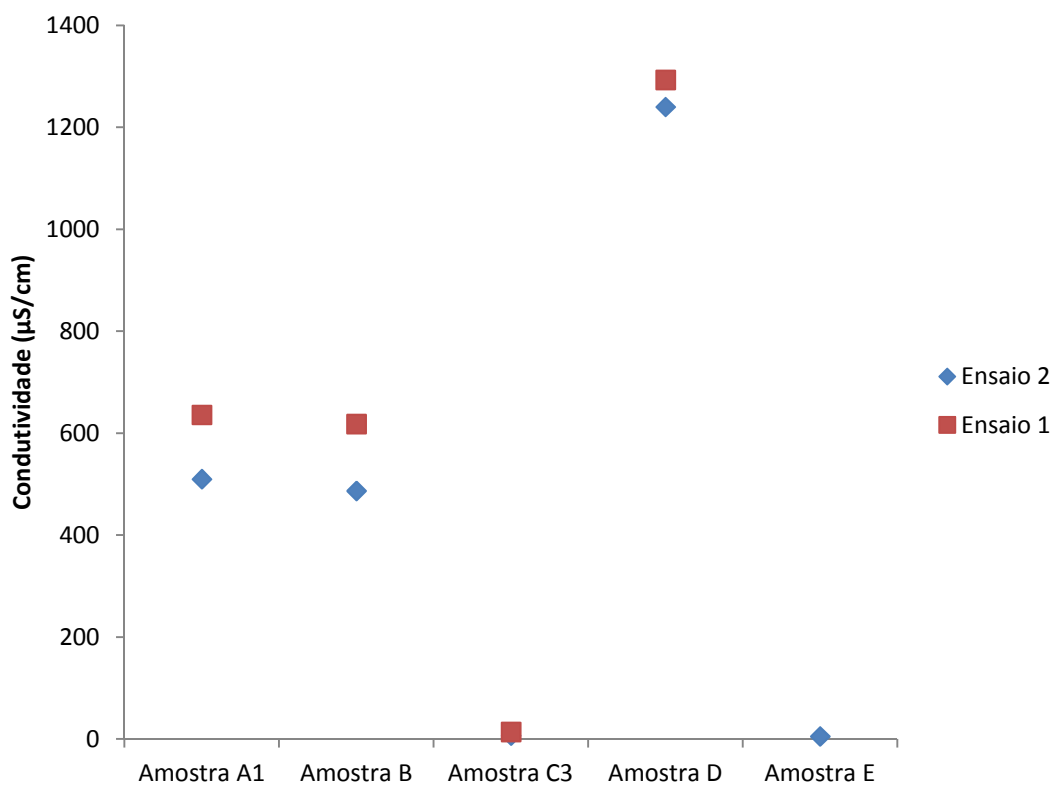


Figura 5.2 – Resultados obtidos para a análise de condutividade das amostras

Relativamente à análise do carbono orgânico dissolvido, os resultados obtidos evidenciam valores muito baixos para todas as amostras, abaixo dos limites definidos pela ARS Norte, inclusive para as amostras A1 e B. No entanto, é importante referir que o valor limite, definido como 6 mg/L de COT, corresponde na realidade ao COD, uma vez que para a sua determinação num equipamento analítico como o especificado no ponto 4.4.5 a amostra tem obrigatoriamente de ser filtrada por um filtro de fibra de vidro, o que elimina qualquer partícula em suspensão, determinando-se apenas o carbono que se encontra dissolvido na amostra. Este facto poderá explicar os valores baixos encontrados para as amostras A1 e B, no que diz respeito ao COD. Os valores das amostras permeadas são <2mg/L, ou seja, inferiores ao limite de quantificação do método.

O mesmo princípio pode ser aplicado aos resultados obtidos para a determinação do azoto total, uma vez que esta é efetuada no mesmo equipamento. A presença de azoto na água de piscinas promove a formação de halo acetónitrilos (HANs), extremamente prejudiciais à saúde, sendo que para a formação destes é necessária a presença de compostos orgânicos. As reações que ocorrem entre os compostos que contêm azoto e o desinfetante contribuem também para a formação de HANs em piscinas [32].

Os resultados obtidos para a concentração de azoto total nas amostras de permeado foram <2 mg/L (inferiores ao limite de quantificação do método).

Relativamente ao sódio foram também conseguidas reduções muito significativas. De referir que, no segundo ensaio, como foi utilizado tiosulfato de sódio para a eliminação do cloro livre existente na água de alimentação inicial à unidade piloto, estes valores podem ser ligeiramente influenciados por este facto. No entanto, considerou-se que este aumento de concentração é desprezável. Na figura 5.3 encontram-se representados os resultados obtidos para a quantificação de sódio nas várias amostras.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

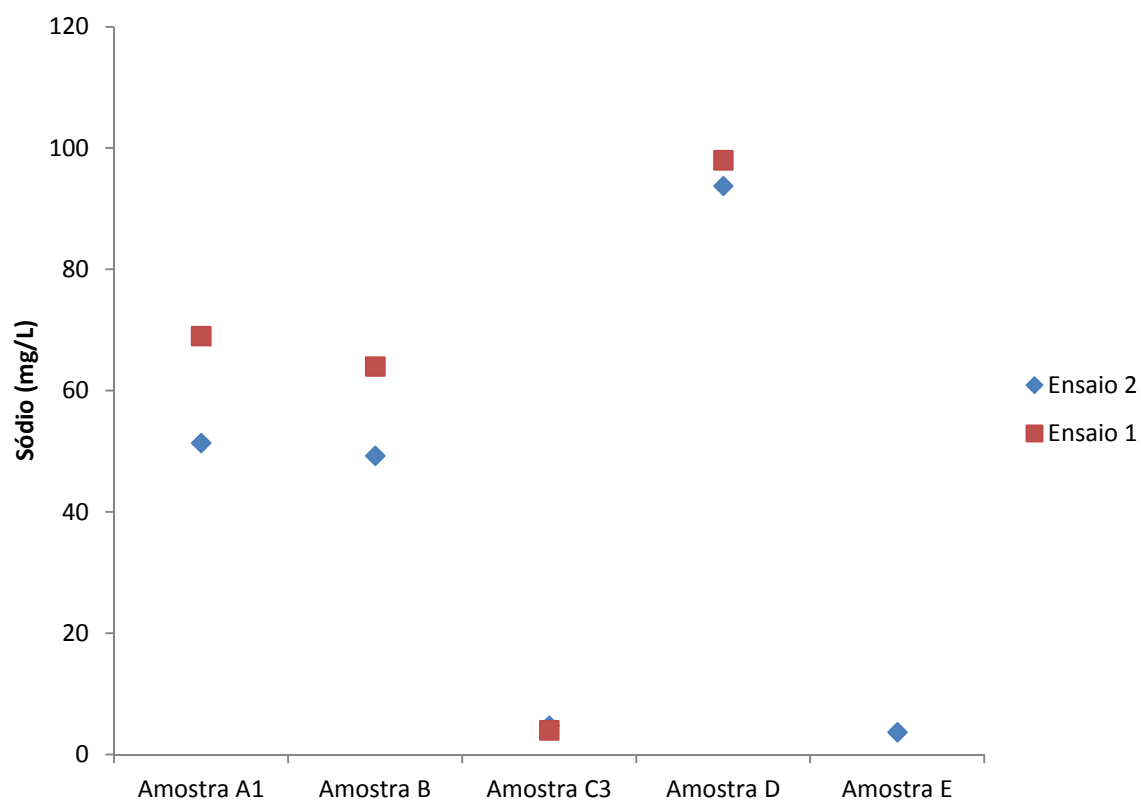


Figura 5.3 - Resultados obtidos para a determinação do sódio

Na figura 5.4 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração de THM nas amostras, em ambos os ensaios.

Também aqui se conseguiram reduções bastante significativas, principalmente no primeiro ensaio, em que a concentração de THM na amostra inicial é de 89,7  $\mu\text{g/L}$ , atingindo-se uma concentração de apenas 4,5  $\mu\text{g/L}$  na amostra C3.

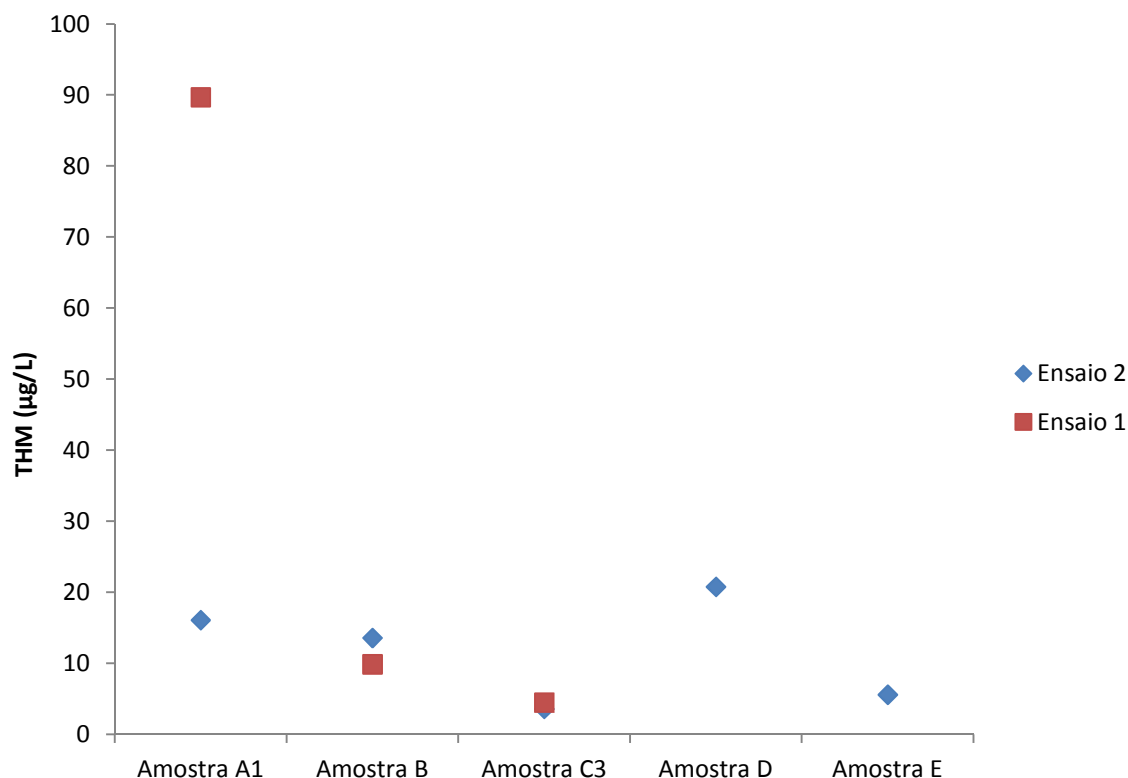


Figura 5.4 - Resultados obtidos para os THM em ambos os ensaios

O valor elevado obtido para a amostra A1 no primeiro ensaio, 89,7 mg/L, pode ser explicado pelo facto de a amostra não ter sido preservada com tiosulfato de sódio num curto espaço de tempo após a recolha, pelo que o cloro presente poderá ter reagido continuamente com a matéria orgânica presente na amostra, aumentando portanto a concentração de THM.

Por outro lado, existe uma diferença muito significativa entre a concentração de THM na amostra A1 e na amostra B, no ensaio 1 (89,7 para 9,9 mg/L). Esta diferença não estará relacionada com a retenção do clorofórmio nos filtros de 45 e 1 µm, mas sim com o facto de se ter utilizado carvão ativado para a eliminação do cloro livre. O carvão ativado tem a particularidade de adsorver os THM, característica que explicará a diferença expressiva encontrada entre as duas amostras.

Também o facto de a diferença entre as concentrações de THM nas amostras A1 e B no segundo ensaio ser bastante menos pronunciada, (16,1 para 13,6 mg/L), está de acordo com a afirmação do parágrafo anterior. O segundo ensaio permite assim concluir acerca da capacidade de retenção dos THM da osmose inversa, uma vez que este processo de separação permitiu a redução da concentração de THM de 13,6 mg/L na amostra B para 3,6 mg/L na amostra C3.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 5.5 encontram-se representados os resultados obtidos para a determinação de cloretos em ambos os ensaios.

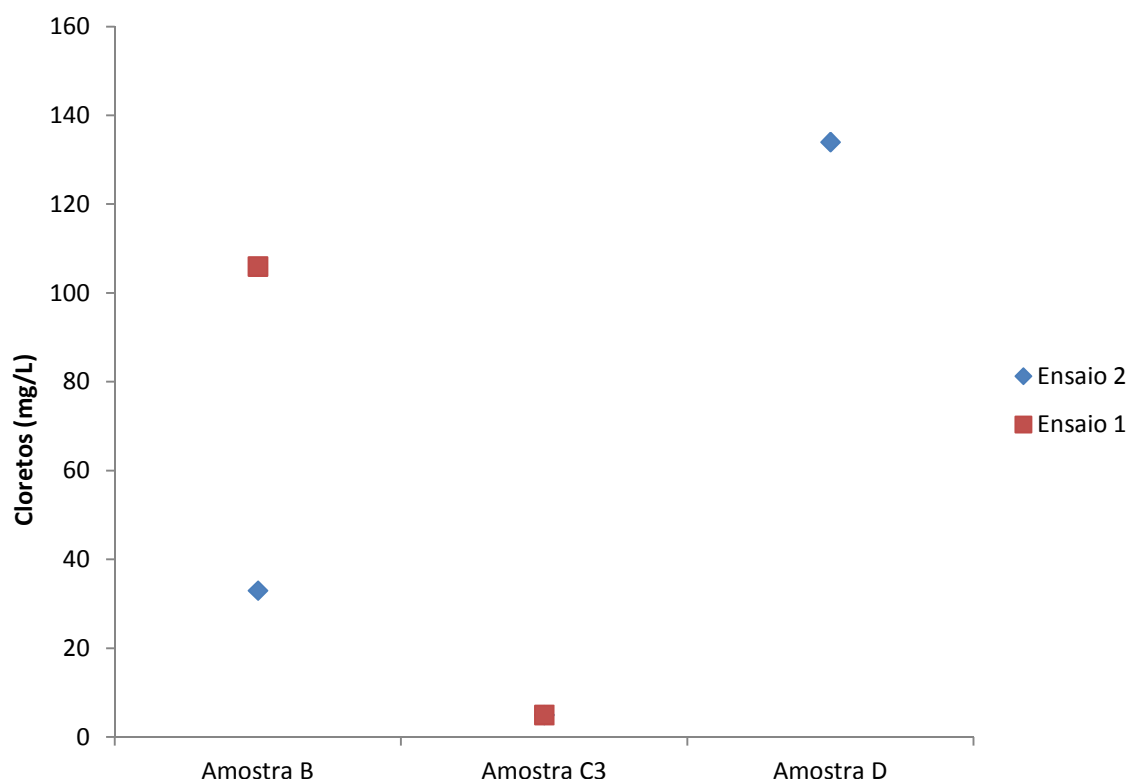


Figura 5.5 – Resultados obtidos para a determinação de cloretos nas amostras

O valor apresentado na figura 5.5 para as amostras C3 em ambos os ensaios foi de 5 mg/L (valor que representa o limite de quantificação do método), uma vez que os resultados obtidos foram  $<5$  mg/L. Também neste parâmetro as amostras encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ARS Norte, 500 mg/L.

Tendo em conta as equações apresentadas para o cálculo da taxa de recuperação e taxa de rejeição de sais, determinaram-se os parâmetros apresentados na tabela 5.4.

O volume total de amostra utilizada para a separação por osmose inversa foi de aproximadamente 40 litros, sendo que 2/3 foram canalizados para o tanque de permeado, restando 1/3 do volume inicial no tanque de alimentação no final da primeira operação de separação. Os cálculos foram efetuados para a amostra C3, dado que após a segunda operação de separação no segundo ensaio apenas o permeado foi caracterizado.

Uma vez que os resultados obtidos para a amostra C3, no que diz respeito à concentração de cloretos, foram inferiores ao limite de quantificação do método, a taxa de rejeição de cloretos é apresentada corresponde à taxa mínima, sendo o valor real superior ao apresentado.

Tabela 5.4 - Cálculo das taxas de recuperação/rejeição de sais

	Ensaio 1	Ensaio 2
Caudal Alimentação (L/h)	350	
Caudal permeado (L/h)	225	
Caudal rejeitado (L/h)	125	
Volume de amostra filtrado (L)	40	
Volume de permeado (L)	26	
Volume de rejeitado (L)	14	
Taxa de recuperação de permeado (%)	64,3	
Taxa de rejeição de sódio (%)	95,9	93,4
Taxa de rejeição de THM (%)	70,4	82,7
Taxa de rejeição de cloretos (%)	>96,9	>90,1

Operou-se então com uma taxa de recuperação de 64,3%, tendo-se conseguido taxas de rejeição elevadas em ambos os ensaios, entrando para o respetivo cálculo com as concentrações de THM na água do tanque de alimentação à unidade de separação (amostra B) e no permeado (amostra C3). Estes resultados demonstram que a capacidade da membrana de osmose inversa para eliminar substâncias de dimensões muito reduzidas é extremamente elevada.

Partindo destes critérios, apresenta-se na tabela 5.5 uma comparação entre os resultados obtidos para a amostra A1 e para a amostra C3, e os valores orientativos definidos na tabela 1.1.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.5 - Comparação entre os valores orientativos e os resultados obtidos para as amostras A1 e C3

Parâmetros físico-químicos	Valores indicativos	Amostra A1		Amostra C3	
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
Cloro total (mg/L Cl <sub>2</sub> )	1,0 – 2,5	1,74	1,37	-	-
Cloro livre (mg/L Cl <sub>2</sub> )	0,5 – 1,2 (6,9 < pH ≤ 7,4) 1,0 – 2,0 (7,5 < pH ≤ 8,0)	0,80 <sup>(1)</sup>	0,76 <sup>(1)</sup>	-	-
pH (Escala Sorënsen 25°C)	6,9 – 8,0	7,83	7,79	6,22	6,62
Condutividade (µS/cm 20°C)	1500	636	510	11,3	<10
Cloretos (mg/L Cl <sup>-</sup> )	500	106	33	<5	<5
Oxidabilidade ou COT (mg/L O <sub>2</sub> ou mg/L C) <sup>(2)</sup>	6	<2	4	<2	<2
Trihalometanos (µg/L)	100	89,7	16,1	4,5	3,6

(1) Valor lido na amostra antes da eliminação do cloro livre

(2) O valor apresentado é o valor do COD

A partir da análise da tabela 5.5, verifica-se que houve uma melhoria substancial da qualidade da água, conseguindo-se em alguns parâmetros diferenças muito elevadas entre a alimentação e o permeado.

Os valores de cloro livre e cloro total não foram analisados no permeado da separação (amostra C3), uma vez que estes foram corrigidos antes do processo de separação para ser possível prosseguir com o ensaio de osmose inversa, uma vez que é um requisito da unidade piloto utilizada.

Dos parâmetros indicados na tabela 1.1 não foi analisada a turvação, embora visualmente se identifique uma diferença significativa entre a amostra da água de lavagem dos filtros, turva, e o permeado, perfeitamente límpido.

Não foi possível a obtenção de dados relativamente à média do número de banhistas diários na piscina, informação que seria relevante adicionar ao estudo, uma vez que a quantidade de contaminantes na água de lavagem dos filtros de areia depende muito do número de utilizadores diário da piscina.

Verifica-se neste estudo que a melhoria significativa nos valores dos parâmetros analisados é devida essencialmente ao tratamento por osmose inversa, e que uma simples filtração (como a efetuada através dos filtros de 45 e 1  $\mu\text{m}$ ) não seria suficiente para uma melhoria da qualidade que permitisse a sua reutilização na piscina, uma vez que as amostras A1 e B apresentam valores de condutividade, azoto total, sódio, trihalometanos e cloretos elevados. Nestas duas amostras, os parâmetros indicados, embora dentro dos valores de referência, poderão ultrapassar os valores limite com relativa facilidade caso exista uma afluência de utilizadores à piscina acima do normal, ou a água de reabastecimento se encontre ligeiramente mais contaminada, entre outros motivos. Se uma água com estas características fosse diariamente reutilizada para abastecimento do tanque de natação, estaríamos a provocar um efeito de concentração, levando a água da piscina à saturação com o decorrer do tempo, podendo-se atingir concentrações de contaminantes acima dos limites especificados na regulamentação, pelo que apenas uma água com a qualidade do permeado obtido após a separação por osmose inversa pode ser canalizada para a piscina.

Para além disso, existe uma forte probabilidade de a amostra A e a amostra B não cumprirem com todos os parâmetros exigidos pela ARS Norte, nomeadamente os microbiológicos, que não foram analisados neste estudo. Daí também a necessidade de uma separação mais eficaz, como a osmose inversa.

Este estudo permitiu obter informações extremamente importantes acerca do processo de recolha de amostras da água de lavagem dos filtros, sendo as considerações que se seguem um dos seus principais pilares. Ficou claro que a recolha da água de lavagem dos filtros não originou amostras iniciais iguais. Ou seja, o momento de recolha, a duração do processo de recolha e as características de utilização da piscina têm uma enorme influência nas características da água de lavagem dos filtros recolhida.

Uma água de lavagem dos filtros com melhores características que uma recolha anterior pode significar que houve um menor número de utilizadores da piscina, que o início da recolha foi após algum tempo do início da lavagem (ou seja, a água encontra-se já mais “limpa”), que a recolha foi feita com menor tempo de intervalo entre lavagens, entre outras razões. Por exemplo, podemos observar a diferença entre o valor obtido para a concentração de cloretos nas amostras B entre o ensaio 1 (106 mg/L) e o ensaio 2 (33 mg/L). Esta diferença pode ser explicada com base num maior tempo de recolha no segundo ensaio, pelo que se pode ter recolhido água já praticamente límpida, o que baixa a concentração de contaminantes na amostra da alimentação inicial. No entanto, qualquer uma das explicações referidas anteriormente podem estar na origem desta diferença entre os dois ensaios.

Assim, é extremamente importante, em estudos futuros, garantir que a amostragem é adequada, tendo em conta todos estes fatores de modo a garantir que os vários ensaios efetuados têm como base amostras idênticas. Ou seja, a recolha de amostras deve ser efetuada ao longo de todo o tempo de lavagem dos filtros, em tempos de recolha próximos, em quantidades iguais, e com períodos entre lavagens semelhantes.

Para além disso, será importante para complementar este estudo efetuar várias recolhas seguidas de separação por osmose inversa, de forma a comprovar os resultados obtidos, uma vez que apenas foram efetuadas e caracterizadas duas separações.

De referir ainda que a unidade pode funcionar com, ou sem recirculação do rejeitado, uma vez que, embora se tenha verificado que o permeado sem reaproveitamento do rejeitado apresente menor contaminação, o ensaio com recirculação do rejeitado origina um permeado já com características excelentes.

É possível também efetuar um estudo económico (aproximado) do processo, apenas relativamente ao consumo de água canalizada, tendo como base uma piscina semiolímpica. Ou seja, uma largura de 20 metros, um comprimento de 25 metros, e uma profundidade de 2 metros, o que perfaz um volume de água de aproximadamente  $1000 \text{ m}^3$ . Considerando uma lavagem diária dos filtros, tal como a literatura recomenda [3], e um gasto de 1,5% dessa água [3], obtém-se um valor de  $15 \text{ m}^3$  de água gasta por dia. De acordo com a bibliografia [33], o custo do metro cúbico de água para piscinas municipais na cidade do Porto é de 0,5118 €, o que perfaz um gasto diário de 7,677 €, ou 2702 € por ano, considerando 352 dias de funcionamento por ano, em 2012.

Com a percentagem de recuperação conseguida neste trabalho, 64,3%, em vez de  $15 \text{ m}^3$  de água por dia, uma vez que essa água perdida tem de ser reposta na piscina em quantidade igual, o gasto será de apenas  $5,355 \text{ m}^3$  de água. Este valor perfaz um gasto anual de 964,72 € por ano, sendo por isso a poupança anual (em água) com a utilização do sistema de osmose inversa de 1737 € (ou seja, uma economização dos mesmos 64,3%).

O consumo de energia necessária para o aquecimento da água de reabastecimento pode também ser reduzido com a utilização do sistema de osmose inversa, uma vez que o permeado encontra-se a uma temperatura superior à da água da rede. Deste modo, para o aquecimento de  $15 \text{ m}^3$  de água da rede de aproximadamente  $15^\circ\text{C}$  até  $30^\circ\text{C}$ , são necessários 940500 kJ/dia. Assumindo que o permeado da separação é obtido a uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , seria necessário aquecer 64,3% dos  $15 \text{ m}^3$  de 20 para  $30^\circ\text{C}$  e a restante água (proveniente da rede pública) de  $15^\circ\text{C}$  para  $30^\circ\text{C}$ , o que perfaz um gasto total de energia de 738920 kJ. O gasto de energia para aquecimento da água de reabastecimento com a utilização do sistema de osmose inversa é portanto inferior em cerca de 201580 kJ, ou 55 kWh.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho pretendeu-se estudar a recuperação parcial do rejeitado da água de lavagem dos filtros de uma piscina pública, de modo a este poder ser reutilizado na piscina. Com os resultados obtidos, é possível afirmar que o projeto foi bastante satisfatório, obtendo-se um permeado da separação por osmose inversa com características adequadas para ser canalizado novamente para a piscina, efetuando os ajustes de pH e cloro necessários, permitindo uma utilização segura por parte dos utilizadores, no que diz respeito aos parâmetros físico-químicos. Das características analisadas cujos valores na legislação estão disponíveis, nomeadamente a condutividade, os trihalometanos e os cloretos, todas se encontram muito aquém dos limites impostos pela mesma legislação, mesmo nas amostras analisadas antes do processo de separação por osmose inversa, embora estas apresentem valores elevados em determinados parâmetros. Operando com, com uma taxa de recuperação de água de 64,3%, obteve-se uma taxa de rejeição de sais de 95,9 e 93,4% para o sódio, 70,4 e 82,7% para os trihalometanos e >96,9 e >90,1% para os cloretos, para o primeiro e segundo ensaio final apresentado, respetivamente.

Efetuuou-se ainda um estudo aproximado relativamente à economização de água de reabastecimento e ao consumo de energia para aquecimento da mesma, estimando-se uma redução de 1737 €/ano no gasto com o consumo de água da rede pública e uma redução de 55 kWh no consumo de energia, tendo como base de cálculo uma piscina semiolímpica.

No entanto, é importante como trabalho futuro, para além de realizar mais ensaios que possam comprovar os obtidos neste estudo, efetuar também a análise microbiológica, de acordo com a indicada na mesma bibliografia referente aos parâmetros físico-químicos [5], bem como a determinação da turvação das amostras.

Para além disso, a variação das condições de operação, tais como a pressão, o caudal de alimentação, de permeado e de rejeitado, é também um estudo importante que poderá permitir otimizar o processo, tornando-o ainda mais rentável.

Sendo a água um recurso tão precioso nos dias de hoje, este estudo contribui para uma abordagem mais ecológica ao tema da manutenção de piscinas, apresentando uma alteração relativamente simples e mais económica ao sistema convencional.



## BIBLIOGRAFIA

1. CHRISTIAN ZWIENER, S.D.R., DAVID M. DE MARINI, TAMARA GRUMMT, THOMAS GLAUNER, AND FRITZ H. FRIMMEL, *Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water*. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 2007. **41**(2): p. 363-372.
2. You-Sin Kim, P., Jaebum Park, MS, Jae Kun Shim, PhD, *Effects of Aquatic Backward Locomotion Exercise and Progressive Resistance Exercise on Lumbar Extension Strength in Patients Who Have Undergone Lumbar Discectomy*. Archives of Physical Medicine and Rehabilitation, 2010. **91**: p. 208-214.
3. Vitorino de Matos Beleza, R.S., Marta Pinto, *Piscinas: Tratamento de águas e utilização de energia*. 2007, Porto.
4. Vandervort, D. *Swimming Pool Filters Buying Guide*. Acedido a 01-05-2012; Disponível em: <http://www.hometips.com/buying-guides/pool-filter-cartridge.html>.
5. Administração Regional de Saúde do Norte, I.P., *ORIENTAÇÕES PARA A EXECUÇÃO DO PROGRAMA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA DE PISCINAS – ANO 2012*. 2011.
6. A. M. Klüpfel, T.G., C. Zwiener and F. H. Frimmel, *Nanofiltration for enhanced removal of disinfection by-product (DBP) precursors in swimming pool water—retention and water quality estimation*. Water Science & Technology, 2011. **63**(8): p. 1716-1725.
7. Judd, S.B., S. H. , *Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance*. Water Res., 2000. **34**: p. 1611-1619.
8. Amer Kanan, T.K., *Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids*. Water Research, 2011. **45**: p. 926-932.
9. Kanan, A., *Occurrence and Formation of Disinfection By-Products in Indoor Swimming Pools Water*. PhD dissertation, 2010.

10. Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J., *Distribution and determinants of trihalomethanes concentrations in indoor swimming pools*. Occupational and Environmental Medicine, 2002. **59**: p. 243, 247.
11. Taro Oe, H.K., Hiroyuki Hirokawa, Katsumi Okukawa, *Performance of membrane filtration system used for water treatment* Desalination, 1996. **106**: p. 107-113.
12. ShihChi Weng, E.R.B.I., *Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use: National swimming competition*. Water Research, 2011. **45**: p. 5241-5248.
13. Manolis Kogevinas, 2,3,4 Cristina M. Villanueva,1,2,3 Laia Font-Ribera,1,2,3 Danae Liviak,5 Mariona Bustamante,1,3,6 Felicidad Espinoza,5 Mark J. Nieuwenhuijsen,1,2,3 Aina Espinosa,1,2,3 Pilar Fernandez,7 David M. DeMarini,8 Joan O. Grimalt,7 Tamara Grummt,9 and Ricard Marcos3,5, *Genotoxic Effects in Swimmers Exposed to Disinfection By-products in Indoor Swimming Pools*. Environmental Health Perspectives, 2010. **118**(11): p. 1531-1537.
14. J.D. Seader, E.J.H., *Separation Process Principles - 2nd Edition*. 2006.
15. Margarida Loebe Guimarães, P.C.S., Margarida Marques Ribeiro, *Compilação das transparências utilizadas na disciplina de Tecnologia da Engenharia Química II - Membranas*. 2005.
16. Acedido a 24-10-2012; Disponível em: <http://www.utar.edu.my/fegt/index.jsp?fcid=188&fcontentid=3035&f2ndcontentid=4697>.
17. Rao, S.M., *Reverse Osmosis*. Resonance, 2011. **12**: p. 37-40.
18. DELTALAB, *TECHNICAL MANUAL REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION PILOT MP72 / nº15*. 2011.
19. França., J.d.M.C.W.B.F.S.K.d.S.M.L.F.P.J.N.d.S.G.d.S.M.K.B., *AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE PRÉ-TRATAMENTOS DE ÁGUAS SALOBRAS PARA FINS DE DESSALINIZAÇÃO VIA OSMOSE INVERSA*.

20. Mierzwa, P.J.C., *PHD 5053 – Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água e Efluentes*. Equações básicas, balanço de massa e especificação de sistemas.
21. Florian G. Reißmann, E.S., Volker Albrecht, *Application of a combined UF/RO system for the reuse of filter backwash water from treated swimming pool water*. Desalination, 2005. **178**: p. 41-49.
22. GmbH, W.T., *UF system reduces swimming pool costs*. Membrane Technology, 2006: p. 5-6.
23. Judd, S.B., S. H. Disinfection by-product formation in, swimming pool waters: a simple mass balance. Water Res. 2000, and -. 34.
24. Company, D.C., *Filmtec Membranes - Tech Manual Excerpt*. 2008.
25. *Corning Flame Photometer 410*. Acedido a 24-09-2012; Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/46257731/5/FLAME-PHOTOMETER>.
26. CORPORATION, S., *TOC-V CSH/CSN User's Manual*. 2001.
27. *MB 200 OHAUS User Manual*. Acedido a 19-09-2012; Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/64349931/Manual-da-Balanca-Digital>.
28. Electric, G. *Declaração*. 2012 Acedido a 23-09-2012; Disponível em: [http://www.gewater.com/pt/products/chemical\\_water/membrane\\_chemicals/membrane\\_dechlorination.jsp](http://www.gewater.com/pt/products/chemical_water/membrane_chemicals/membrane_dechlorination.jsp).
29. Tikkanen, M., *Guidance Manual for Disposal of Chlorinated Water*. 2001: p. 55-56.
30. Agency, U.S.E.P., *Wastewater Technology Fact Sheet - Dechlorination*. 2000. **EPA 832-F-00-022**.
31. Jian-Jun Qin, M.H.O., Bruno Coniglio, *Relationship between feed pH and permeate pH in reverse osmosis with town water as feed*. Desalination, 2005. **177**: p. 267-272.



32. Jin Leea, M.-J.J., Man-Ho Leea, Min-Hwan Leea, Seog-Won Eoma, Kyung-Duk Zohb, *Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods*. International Journal of Hygiene and Environmental Health Perspectives, 2010. **213**: p. 465-474.
33. Acedido a 10-10-2012; Disponível em:  
[http://www.aguasdoporto.pt/publico/fs.asp?flash=nao&File=m1\\_destaquas/10\\_destag ues.asp](http://www.aguasdoporto.pt/publico/fs.asp?flash=nao&File=m1_destaquas/10_destag ues.asp).